



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Adrien SOUPART

Le 3 octobre 2019

**Nouveau regard sur les propriétés photophysiques et
photochimiques du complexe tris(2,2'-bipyridine) ruthénium II :
apport de la DFT**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physico-Chimie Théorique**

Unité de recherche :

LCPQ-IRSAMC - Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques

Thèse dirigée par
Isabelle DIXON et Fabienne ALARY

Jury

M. Eric CLOT, Rapporteur
M. Christophe GOURLAOUEN, Rapporteur
Mme Suzanne FERY-FORGUES, Examinatrice
Mme Marie BRUT, Examinatrice
M. J. A. Gareth WILLIAMS, Examineur
M. Oliver WENGER, Examineur
Mme Isabelle DIXON, Directrice de thèse
Mme Fabienne ALARY, Co-directrice de thèse

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury : les rapporteurs Éric Clot et Christophe Gourlaouen ainsi que les examinateurs Suzanne Fery-Forgues, Marie Brut, J. A. Gareth Williams et Oliver Wenger. Merci pour la discussion et les suggestions fort enrichissantes lors de la soutenance.

Je remercie chaleureusement Isabelle Dixon pour ces trois années (et demi), pour m'avoir transmis ces connaissances et cette rigueur qui m'ont permis de mener cette thèse jusqu'au bout et d'en être fier.

Un grand merci à Fabienne Alary pour sa sagesse, son franc-parler, son soutien et pour m'avoir partagé un peu de son énergie quand j'en avais besoin.

Merci à Jean-Louis Heully, pour sa patience et sa gentillesse, pour toutes ces discussions pour parler de science, ou non, dont je suis toujours ressorti avec de nouvelles idées et plus de savoir.

Merci à Jérôme Cuny pour m'avoir supporté dans son bureau (même si la réciproque est également vraie), pour ses conseils, toutes ces discussions entre geeks et ces moments de rigolade.

Merci à Sophie Hoyau, pour tous ces bons moments, ces fous rires, pour son aide et ses conseils qui m'ont grandement aidé pour l'enseignement.

Je remercie bien sûr l'ensemble des membres du LCPQ, permanents, post-doc, doctorants et personnels pour leur accueil, leurs conseils et leur aide.

Merci à Bobby, pour m'avoir (en)trainé dans le monde de la chimie théorique, pour son soutien et son amitié. Big up bro'

Je remercie également mes collègues doctorants du 3R1 : les deux Olivier, les deux Julie, les trois Maxime, les deux Benjamin (original n'est-ce pas ?), Gabriel, Mickaël et tous les autres.

Table des matières

Remerciements	1
Glossaire	7
Introduction	9
Bibliographie	15
Chapitre 1 : Caractérisation des propriétés photophysiques de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ et présentation des méthodes	17
Introduction	17
I. Caractérisation des états impliqués dans les propriétés photophysiques	19
1. Complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	20
a) État fondamental	20
b) État $^3\text{MLCT}$	21
c) État ^3MC	22
2. Complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$	23
a) État fondamental	23
b) État $^3\text{MLCT}$	23
c) État ^3MC	24
3. Spectres d'émission	25
4. Diagrammes de Perrin-Jablonski	27
II. Optimisation des chemins d'énergie minimum	27
1. Méthode Nudged Elastic Band	28
2. Numérotation des structures	31
a) HEI_0	33
b) $\text{RMSD}_{\text{positions}}$	33
c) $\text{RMSD}_{\text{distances Ru-N}}$	34
d) $\Delta\text{Ru-N}$	35
3. Génération du chemin initial	35
a) Interpolation linéaire sur les positions atomiques en coordonnées cartésiennes (LICC)	36
b) Interpolation linéaire sur les positions atomiques en coordonnées internes (LIIC)	36
c) Image Dependent Pair Potential	37
4. Coordonnée de réaction	40
5. Conversion $^3\text{MLCT}$ - ^3MC pour les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$	41
III. Désactivation non radiative	43
IV. Rationalisation des propriétés photophysiques de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$	45
Conclusion	46
Bibliographie	47
Chapitre 2 : Étude des états triplets de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et caractérisation de deux nouveaux états ^3MC	51
Introduction	51

I.	Caractéristiques des nouveaux états triplets du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	56
1.	État $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$	57
a.	Obtention de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$	57
b.	Caractéristiques géométriques et orbitales de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$	57
c.	Point de croisement $^3/1\text{MECP}_{\text{trans}}$	58
2.	État $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$	59
a.	Caractéristiques géométriques et orbitales de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$	60
b.	Point de croisement $^3/1\text{MECP}_{\text{cis}}$	61
II.	Analyse Natural Bond Orbital (NBO)	61
1.	État fondamental GS	62
2.	État $^3\text{MLCT}$	63
3.	État $^3\text{MC}_{\text{classique}}$	65
4.	État $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$	66
5.	État $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$	66
6.	Indices de liaison de Wiberg (WBI)	67
III.	Conversions entre les états triplets de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	68
1.	Calculs Nudged Elastic Band (NEB)	69
2.	Dynamique Moléculaire	70
a.	État $^3\text{MLCT}$	70
b.	État $^3\text{MC}_{\text{classique}}$	71
c.	État $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$	72
d.	État $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$	74
IV.	Propriétés spectrales des états triplets du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	76
1.	Spectroscopie d'absorption transitoire (TAS)	76
2.	Spectroscopie d'absorption des rayons X résolue en temps (TR-XAS)	79
3.	Spectroscopie infrarouge résolue en temps (TR-IR)	82
	Conclusion	89
	Bibliographie	91
Chapitre 3 : Etude mécanistique d'une réaction de photosubstitution sur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$:		
	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + 2 \text{MeCN} \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})_2]^{2+} + \text{bpy}$	95
	Introduction	95
I.	Exploration de la surface singulet couches fermées	100
1.	Formation de l'état $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{\text{trans}}$	100
a.	Photoproduit intermédiaire : état $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{\text{trans}}$	100
b.	Précurseur : état $\kappa^1\text{-B3-GS}_{\text{trans}}$	101
c.	Coordination de l'acétonitrile sur l'espèce pentacoordinée pour former le photoproduit intermédiaire : $\kappa^1\text{-B3-GS}_{\text{trans}} + \text{MeCN} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1-GS}_{\text{trans}}$	102
d.	Recombinaison de la bpy κ^1 : $\kappa^1\text{-B3-GS}_{\text{trans}} \rightarrow \text{B3-GS}$	103
e.	Formation thermique du produit intermédiaire : $\text{B3-GS} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1-GS}_{\text{trans}}$	104
2.	Formation de l'état $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{\text{cis}}$	104
a.	Photoproduit intermédiaire : état $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{\text{cis}}$	105

b.	Précurseur : état κ^1 -B ₃ -GS _{cis}	105
c.	Réactivité de l'état κ^1 -B ₃ -GS _{cis}	106
3.	Spectres Infrarouges	107
4.	Formation de l'état B2A2-GS _{cis}	110
a.	Photoproduit final : état B2A2-GS _{cis}	110
b.	Précurseur : état B2A1-GS _{cis}	111
c.	Formation de l'état B2A2-GS _{cis} à partir de l'état κ^1 -B3A1-GS _{cis}	111
5.	Formation de l'état B2A2-GS _{trans}	113
a.	Photoproduit final : état B2A2-GS _{trans}	113
b.	État B2A1-GS _{trans}	114
c.	Formation de l'état B2A1-GS _{trans} à partir de l'état κ^1 -B3A1-GS _{trans}	115
II.	Formation photochimique de [Ru(bpy) ₂ (NCMe) ₂] ²⁺	116
1.	Formation photochimique des intermédiaires réactionnels κ^1 -B3A1-GS	117
2.	Absorption des états κ^1 -B3A1-GS	119
3.	États κ^1 -B3A1-MLCT	119
4.	Formation photochimique de l'état B2A2-GS _{cis}	121
a.	Points de croisement B2A1-MECP _{cis}	122
b.	État B2A1-MC _{cis}	122
c.	Décoordination du ligand bpy κ^1 : κ^1 -B3A1-MLCT _{cis} → B2A1-MC _{cis} + bpy	123
5.	Formation photochimique de l'état B2A2-GS _{trans}	126
a.	Point de croisement B2A1-MECP _{trans}	127
b.	État B2A1-MC _{trans}	127
c.	Décoordination du ligand bpy κ^1 : κ^1 -B3A1-MLCT _{trans} → B2A1-MC _{trans}	129
6.	Conclusion	133
III.	Réactivité dans les états triplets	134
1.	B3-MC _{pro-cis/pro-trans} + MeCN → B3A1-MLCT _{cis/trans}	135
a.	B3-MC _{pro-cis} + MeCN → κ^1 -B3A1-MLCT _{cis}	135
b.	B3-MC _{pro-trans} + MeCN → κ^1 -B3A1-MLCT _{trans}	143
2.	B3-MC + MeCN → κ^1 -B3A1-MC	148
a.	B3-MC _{pro-cis} + MeCN → κ^1 -B3A1-MC _{cis}	148
b.	B3-MC _{pro-trans} + MeCN → κ^1 -B3A1-MC _{trans}	153
3.	Approche de l'acétonitrile sur les états triplets	154
4.	Conclusion	155
	Bibliographie	157
	Conclusion	161
	Annexes	166
	Article I	166
	Article II	166

Glossaire

Ligands :

bpy : 2-2'-bipyridine

tpy : 2,2';6',2''-terpyridine

États électroniques :

GS : Ground State

MLCT : Metal to Ligand Charge Transfert

MC : Metal Centered

MECP : Minimum Energy Crossing Point

TS : Transition State

Méthodes :

NEB : Nudged Elastic Band

NBO : Natural Bond Orbital

VRES : Vibrationally Resolved Electronic Spectra

Généralités :

DFT : Density Functional Theory

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

SOMO : Singly Occupied Molecular Orbital

Introduction

Les complexes polypyridyles de ruthénium et notamment le complexe fondamental de cette famille $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine, Figure 1) représentent depuis cinquante ans des acteurs majeurs dans le domaine de la chimie de coordination de par leurs propriétés photophysiques, photochimiques et électrochimiques qui ont conduit à de très nombreuses applications. Les états excités de ces complexes confèrent à ceux-ci des propriétés d'absorption et d'émission applicables dans le domaine de la détection optique ou de l'affichage, des propriétés oxydo-réductrices utilisées en photocatalyse ou en photovoltaïque et une réactivité très prometteuse dans le domaine médical et plus particulièrement en chimiothérapie.

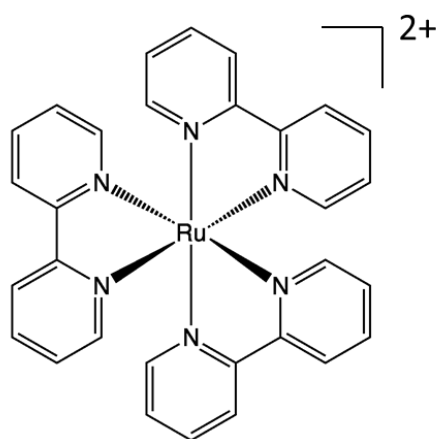


Figure 1 : Structure du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Une des applications les plus connues pour ces complexes est leur utilisation en tant que pigment au sein de cellules solaires à pigment photosensible (Dye-sensitized Solar Cell : DSSC ou cellule de Grätzel)¹ grâce à leur absorption dans le visible et grâce aux propriétés oxydo-réductrices de leurs états excités permettant des transferts d'électrons photo-induits efficaces. Dans ces cellules, l'absorption de photons par le complexe va amener celui-ci vers un état excité ³MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) réducteur, ce qui va permettre d'injecter un électron dans la bande de conduction d'un semi-conducteur, généralement une couche de nanoparticules d'oxyde de titane TiO_2 , et induire un courant électrique via l'anode. Le pigment est ensuite régénéré par réduction de l'électrolyte I^- en I_3^- (Figure 2).

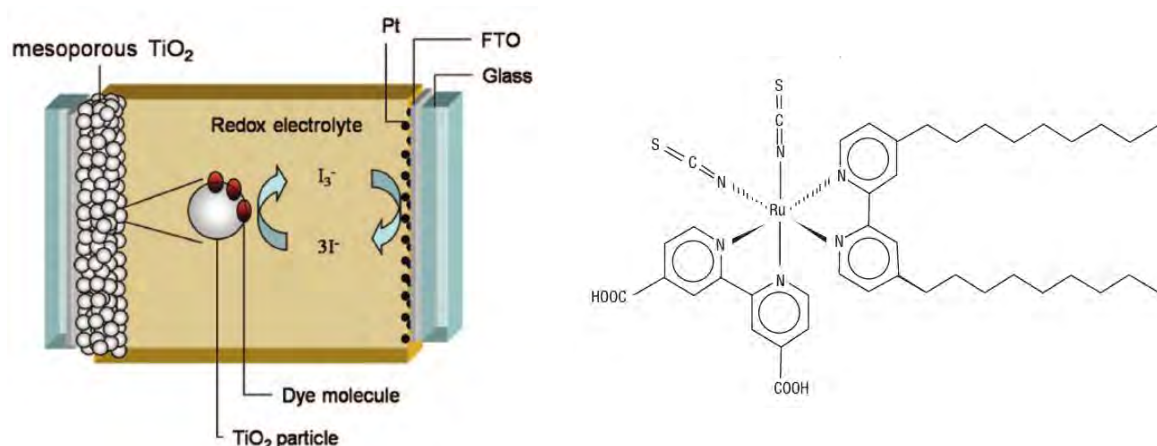


Figure 2 : A gauche : Schéma représentant le fonctionnement d'une DSSC,² à droite : exemple de complexe utilisé, le pigment Z-907³

Les propriétés réductrices des états excités des complexes de ruthénium permettent également de les utiliser en tant que photocatalyseurs dans de nombreuses réactions de synthèse organiques, telle que celle montrée en Figure 3,⁴ mais également pour produire du dihydrogène dans des processus de water splitting.⁵

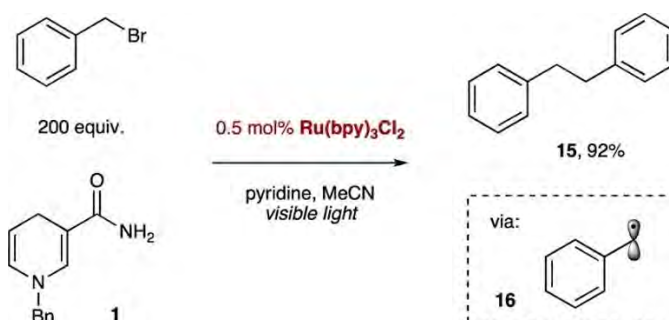


Figure 3 : Exemple de réaction utilisant $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ comme photocatalyseur : dimérisation du bromure de benzyle⁴

La capacité de complexes tels que $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ou $[Ru(phen)_3]^{2+}$ à absorber et émettre dans le spectre visible avec d'importants déplacements de Stokes ont conduit à proposer d'utiliser ce type de complexes comme sonde ou comme capteurs chimiques en milieu biologique.⁶ La fonctionnalisation de complexes luminescents permet, par exemple, de détecter la présence de dérivés réactifs de l'oxygène (reactive oxygen species, ROS) tels que l'acide hypochloreux dans des cellules⁷ ou encore détecter des problèmes dans l'appariement des bases de l'ADN.⁸ Les propriétés d'émission de ces complexes sont également très intéressantes pour la conception de cellules électrochimiques électroluminescentes (LEC ou LEEC),^{9,10} et plus marginalement de diodes électroluminescentes organiques (OLED).^{11,12}

Le transfert d'électrons ou d'énergie depuis les états excités est également extrêmement intéressant d'un point de vue médical, en utilisant ces complexes comme photosensibilisateurs pour la thérapie photodynamique (PDT)¹³⁻¹⁷ ou directement en chimiothérapie photoactivée (PACT).^{13,15,18} Il existe deux types différents de PDT que l'on peut décrire ainsi (Figure 4) :

- Type I : Le transfert d'électrons depuis un état excité du photosensibilisateur vers le milieu permet de former des ROS tels que l'anion superoxyde $O_2^{\bullet -}$, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou encore le radical hydroxyle OH^{\bullet} .
- Type II : Le transfert d'énergie depuis un état excité du photosensibilisateur vers l'oxygène moléculaire 3O_2 permet former de l'oxygène singulet 1O_2 .

Type I



Type II



Figure 4 : Représentation schématique des réactions se produisant au cours de la PDT¹⁷

Ces espèces ROS sont extrêmement réactives, ce qui va induire de forts dommages au niveau biologique, conduisant à la mort des cellules. Les enjeux majeurs de la PDT sont d'améliorer la sélectivité des photosensibilisateurs vis-à-vis des cellules cancéreuses, de réduire leur toxicité en l'absence d'irradiation et surtout de rendre la formation photo-induite des ROS la plus efficace possible. La grande majorité de photosensibilisateurs utilisés aujourd'hui sont des composés organiques basés sur une structure de type porphyrine (Photofrin, Foscan, NPe6, Protoporphyrin IX...) mais ces composés présentent plusieurs inconvénients (faible solubilité dans l'eau, faible sélectivité, longueur d'onde d'absorption peu adaptée au milieu biologique, lente élimination par l'organisme...). Des complexes de métaux de transition avec ce type de ligand porphyrine ont été proposés pour permettre une absorption dans une gamme d'énergie adaptée à la PDT (600-900 nm, pour une pénétration dans les tissus efficace et un endommagement minimum) avec des complexes d'étain (Purlytin), de palladium (TOOKAD) ou de lutécium (Lutex). Mais d'autres types de complexes sont également étudiés, avec des complexes de platine, d'osmium, de rhénium,

d'iridium et en particulier les complexes polypyridyles de ruthénium. Ces derniers sont intensivement étudiés dans le cadre de la PDT, avec depuis peu les premiers tests cliniques de ce type de complexes, tel que le TLD-1433¹⁹ (Figure 5).

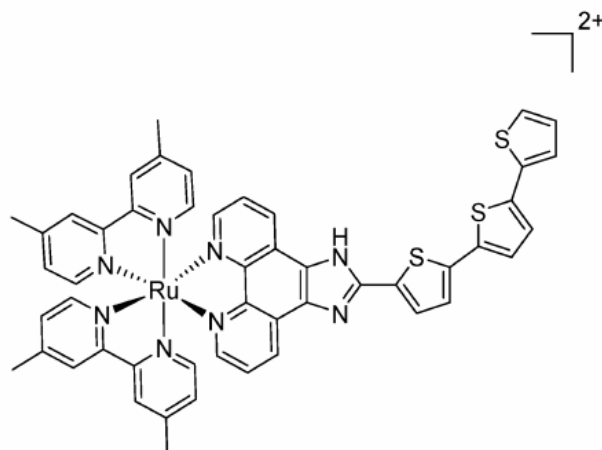


Figure 5 : Structure du TLD-1433 proposé par McFarland et al.¹⁹

Mais ces complexes peuvent également avoir une activité directe sur les tumeurs avec une interaction avec les brins d'ADN, inhibant ainsi la prolifération des cellules cancéreuses. Des tests cliniques sont également en cours avec des composés tels que le NAMI-A,^{20,21} le KP1019^{22,23} ou le KP1339.²⁴

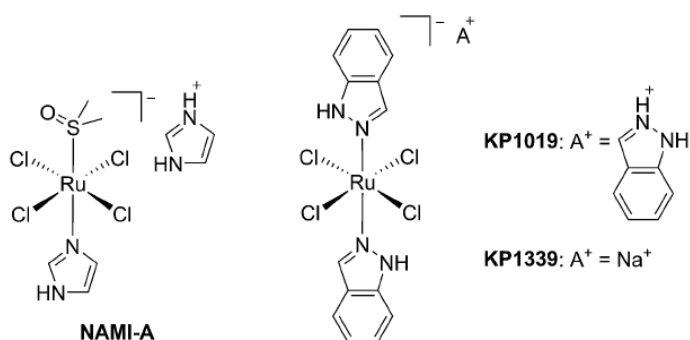


Figure 6 : Structure de complexes de ruthénium en essais cliniques

Mais tout comme pour le *cis*-platine, la cytotoxicité de ces complexes est problématique, c'est pourquoi de récentes études^{13,18} proposent de mettre à profit les propriétés photochimiques des complexes polypyridyles de ruthénium pour des applications en PACT. L'intérêt de cette dernière est de pouvoir agir sur des tumeurs hypoxiques, où les faibles concentrations en oxygène rendent la PDT peu efficace, en amenant directement un principe actif photoactivable au sein des

cellules. Avec ce type de complexe, il est possible de promouvoir la perte photo-induite d'un ligand et ainsi déprotéger un complexe initialement inerte biologiquement, le rendant cytotoxique par irradiation.^{25,26} Mais il est également possible de choisir un ligand présentant lui-même une activité biologique, avec des ligands monodentes comme CO,²⁷ NO²⁸ ou la molécule de 5-cyanouracil (5CNU),²⁹ dérivée du 5-fluorouracil (5FU), utilisée dans le traitement du cancer du sein ou encore bidentes telle que la 6-6'-diméthyl-2-2'-bipyridine (dmbpy).¹⁸ La toxicité des complexes déprotégés et celle des molécules photo-libérées peuvent être combinées pour maximiser l'efficacité de la PACT.

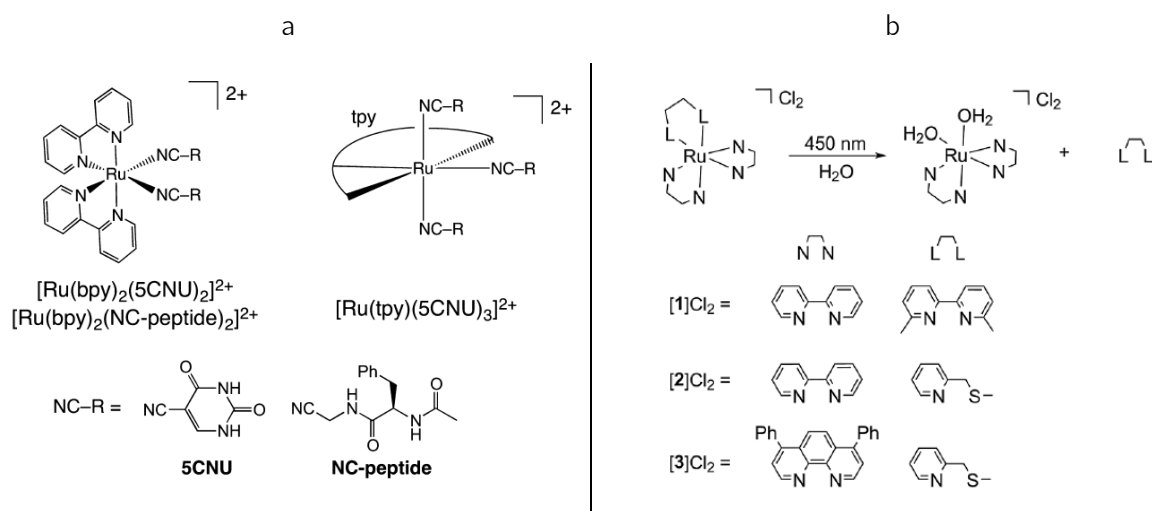


Figure 7 : Exemple de complexes utilisés pour la PACT : (a) complexes libérant un ligand monodente,¹³ (b) complexes libérant un ligand bidente¹⁸

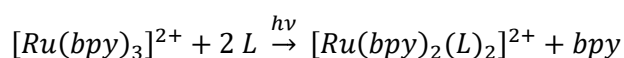
Toutes ces possibilités d'applications impliquent l'intervention des états excités des complexes. Cependant, malgré de très nombreuses études et l'essor et l'amélioration des méthodes de spectroscopie résolues en temps, il reste encore aujourd'hui de nombreuses zones d'ombre dans la compréhension des phénomènes dans ces états excités. La chimie théorique représente donc un outil formidable pour appuyer les études expérimentales en modélisant les états excités et leur devenir afin de rationaliser les propriétés photophysiques et photochimiques de ces complexes. Cette description représente un véritable défi pour la communauté des théoriciens de par la richesse des états excités et la difficulté à les décrire correctement. Dans ce manuscrit, je présenterai le travail effectué pendant ma thèse afin de rationaliser les propriétés photophysiques et photochimiques de l'archétype qu'est $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, qui représente un candidat idéal pour poser les bases d'études pouvant ensuite être appliquées à ses nombreux dérivés. Toutes les études présentées ont été réalisées grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), le

formalisme Unrestricted-DFT nous permettant d'explorer la surface d'énergie potentielle des états triplets de plus basse énergie.

Le manuscrit est composé de trois chapitres. Dans le premier, nous nous intéresserons aux propriétés photophysiques des complexes polypyridyles de ruthénium avec une étude théorique comparative des propriétés de luminescence de deux complexes : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (tpy = 2,2';6',2''-terpyridine), autre complexe très étudié dans cette famille. Nous nous appuierons sur cette étude pour présenter également les méthodes spécifiques nous ayant permis de rationaliser ces propriétés, à savoir la simulation de spectres d'émission résolus en vibration avec le modèle IDMHO, la caractérisation des chemins de conversion interne grâce à la méthode Nudged Elastic Band et la caractérisation des croisements intersystèmes via la recherche de point de croisement d'énergie minimum (MECP).

Dans le second chapitre, nous montrerons que la surface triplet de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est plus complexe que ce qui est communément envisagé avec la caractérisation de deux nouveaux états ^3MC (Metal Centered) photoréactifs. Ce qui nous a amené à envisager l'existence d'un véritable bassin d'états triplets ^3MC pour ce type de complexe. Nous comparerons ensuite ces deux nouveaux états aux autres états triplets, $^3\text{MLCT}$ et ^3MC , déjà connus grâce à une analyse Natural Bond Orbital. Nous avons également simulé les spectres d'absorption (UV-visible, XAS, IR) de tous les états triplets et nous les comparerons aux rares données expérimentales issues de méthodes de spectroscopie résolues en temps et à leurs interprétations incomplètes et parfois contradictoires. Ces spectres simulés ont pour but de compléter ou corriger les interprétations des études existantes mais également de guider de futures études.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous étudierons véritablement le devenir des états ^3MC photoréactifs précédemment caractérisés en présentant une étude mécanistique complète d'une réaction modèle de photosubstitution, la réaction :



L'étude de cette réaction modèle a pour but de servir de support pour la compréhension de réactions réelles, notamment celles impliquées dans les applications médicales. Ce type de réaction peut conduire aux isomères *cis* et *trans*, c'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la formation de ces deux produits en explorant les surfaces d'énergie potentielle fondamentales et excitées, en choisissant l'acétonitrile comme réactif. Cette étude nous a permis de conclure que ce type de réaction suit un mécanisme séquentiel multi-étapes nécessitant l'absorption de deux photons et a permis de rationaliser l'obtention majoritaire du produit *cis* pour ce type de réaction sur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Bibliographie

- (1) Grätzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1788–1798.
- (2) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6595–6663.
- (3) Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi, T.; Grätzel, M. A Stable Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell with an Amphiphilic Ruthenium Sensitizer and Polymer Gel Electrolyte. *Nat. Mater.* **2003**, *2* (6), 402–407.
- (4) Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W. C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5322–5363.
- (5) Garrido-Barros, P.; Gimbert-Suriñach, C.; Matheu, R.; Sala, X.; Llobet, A. How to Make an Efficient and Robust Molecular Catalyst for Water Oxidation. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (20), 6088–6098.
- (6) Zhang, R.; Ye, Z.; Yin, Y.; Wang, G.; Jin, D.; Yuan, J.; Piper, J. A. Developing Red-Emissive Ruthenium(II) Complex-Based Luminescent Probes for Cellular Imaging. *Bioconjug. Chem.* **2012**, *23* (4), 725–733.
- (7) Zhang, R.; Ye, Z.; Song, B.; Dai, Z.; An, X.; Yuan, J. Development of a Ruthenium(II) Complex-Based Luminescent Probe for Hypochlorous Acid in Living Cells. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (18), 10325–10331.
- (8) Boynton, A. N.; Marcélis, L.; McConnell, A. J.; Barton, J. K. A Ruthenium(II) Complex as a Luminescent Probe for DNA Mismatches and Abasic Sites. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 8381–8389.
- (9) Holder, E.; Langeveld, B. M. W.; Schubert, U. S. New Trends in the Use of Transition Metal-Ligand Complexes for Applications in Electroluminescent Devices. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (9), 1109–1121.
- (10) Costa, R. D.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Monti, F.; Accorsi, G.; Armaroli, N. Luminescent Ionic Transition-Metal Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (33), 8178–8211.
- (11) Fantacci, S.; De Angelis, F. A Computational Approach to the Electronic and Optical Properties of Ru(II) and Ir(III) Polypyridyl Complexes: Applications to DSC, OLED and NLO. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (21–22), 2704–2726.
- (12) Chou, P.-T.; Chi, Y. Osmium- and Ruthenium-Based Phosphorescent Materials: Design, Photophysics, and Utilization in OLED Fabrication. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006* (17), 3319–3332.
- (13) Knoll, J. D.; Turro, C. Control and Utilization of Ruthenium and Rhodium Metal Complex Excited States for Photoactivated Cancer Therapy. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282–283*, 110–126.
- (14) Albani, B. A.; Peña, B.; Leed, N. A.; de Paula, N. A. B. G.; Pavani, C.; Baptista, M. S.; Dunbar, K. R.; Turro, C. Marked Improvement in Photoinduced Cell Death by a New Tris-Heteroleptic Complex with Dual Action: Singlet Oxygen Sensitization and Ligand Dissociation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (49), 17095–17101.
- (15) Mari, C.; Pierroz, V.; Ferrari, S.; Gasser, G. Combination of Ru(II) Complexes and Light: New Frontiers in Cancer Therapy. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (5), 2660–2686.
- (16) Wang, L.; Yin, H.; Javed, M. A.; Hetu, M.; Wang, C.; Monro, S.; Zhu, X.; Kilina, S.; McFarland, S. A.; Sun, W. π -Expansive Heteroleptic Ruthenium(II) Complexes as Reverse Saturable Absorbers and Photosensitizers for Photodynamic Therapy. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (6), 3245–3259.
- (17) Heinemann, F.; Karges, J.; Gasser, G. Critical Overview of the Use of Ru(II) Polypyridyl Complexes as Photosensitizers in One-Photon and Two-Photon Photodynamic Therapy. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (11), 2727–2736.

- (18) Cuello-Garibo, J.-A.; Meijer, M. S.; Bonnet, S. To Cage or to Be Caged? The Cytotoxic Species in Ruthenium-Based Photoactivated Chemotherapy Is Not Always the Metal. *Chem. Commun.* **2017**, 53 (50), 6768–6771.
- (19) Monro, S.; Colón, K. L.; Yin, H.; Roque, J.; Konda, P.; Gujar, S.; Thummel, R. P.; Lilge, L.; Cameron, C. G.; McFarland, S. A. Transition Metal Complexes and Photodynamic Therapy from a Tumor-Centered Approach: Challenges, Opportunities, and Highlights from the Development of TLD1433. *Chem. Rev.* **2019**, 119 (2), 797–828.
- (20) Bergamo, A.; Zorzet, S.; Gava, B.; Sorc, A.; Alessio, E.; Iengo, E.; Sava, G. Effects of NAMI-A and Some Related Ruthenium Complexes on Cell Viability after Short Exposure of Tumor Cells: *Anticancer. Drugs* **2000**, 11 (8), 665–672.
- (21) Sava, G.; Gagliardi, R.; Cocchietto, M.; Clerici, K.; Capozzi, I.; Marrella, M.; Alessio, E.; Merstroni, G.; Milanino, R. Comparison of the Effects of the Antimetastatic Compound ImH[*trans*-RuCl₄(DMSO)Im] (NAMI-A) on the Arthritic Rat and on MCa Mammary Carcinoma in Mice. *Pathol. Oncol. Res.* **1998**, 4 (1), 30–36.
- (22) Hartinger, C. G.; Zorbas-Seifried, S.; Jakupec, M. A.; Kynast, B.; Zorbas, H.; Keppler, B. K. From Bench to Bedside – Preclinical and Early Clinical Development of the Anticancer Agent Indazolium *trans*-[tetrachlorobis(1H-indazole)Ruthenate(III)] (KP1019 or FFC14A). *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100 (5–6), 891–904.
- (23) Hartinger, C. G.; Jakupec, M. A.; Zorbas-Seifried, S.; Groessl, M.; Egger, A.; Berger, W.; Zorbas, H.; Dyson, P. J.; Keppler, B. K. KP1019, A New Redox-Active Anticancer Agent - Preclinical Development and Results of a Clinical Phase I Study in Tumor Patients. *Chem. Biodivers.* **2008**, 5 (10), 2140–2155.
- (24) Bytzek, A. K.; Koellensperger, G.; Keppler, B. K.; G. Hartinger, C. Biodistribution of the Novel Anticancer Drug Sodium *trans*-[tetrachloridobis(1H-indazole)Ruthenate(III)] KP-1339/IT139 in Nude BALB/c Mice and Implications on Its Mode of Action. *J. Inorg. Biochem.* **2016**, 160, 250–255.
- (25) Wachter, E.; Heidary, D. K.; Howerton, B. S.; Parkin, S.; Glazer, E. C. Light-Activated Ruthenium Complexes Photobind DNA and Are Cytotoxic in the Photodynamic Therapy Window. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (77), 9649–9651.
- (26) Howerton, B. S.; Heidary, D. K.; Glazer, E. C. Strained Ruthenium Complexes Are Potent Light-Activated Anticancer Agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (20), 8324–8327.
- (27) Schatzschneider, U. PhotoCORMs: Light-Triggered Release of Carbon Monoxide from the Coordination Sphere of Transition Metal Complexes for Biological Applications. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, 374 (1), 19–23.
- (28) Ford, P. C. Polychromophoric Metal Complexes for Generating the Bioregulatory Agent Nitric Oxide by Single- and Two-Photon Excitation. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41 (2), 190–200.
- (29) Gentry, G. A.; Morse, P. A.; Dorsett, M. T. In Vivo Inhibition of Pyrimidine Catabolism by 5-Cyanouracil'. *Cancer Res.* **1971**, 31, 909–912.

Chapitre 1 : Caractérisation des propriétés photophysiques de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ et présentation des méthodes

Introduction

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction, les complexes polypyridyles de ruthénium présentent un très fort intérêt du fait de leurs nombreuses applications possibles. Ces dernières proviennent des propriétés photophysiques et photochimiques de ces complexes, c'est pourquoi il est capital de les rationaliser. L'excitation et la désactivation de ces complexes sont communément décrites de la façon suivante : après absorption d'un photon, le système est excité sur un état $^1\text{MLCT}$ (Metal to Ligand Charge Transfer) qui, *via* un croisement intersystème (ISC), évolue très rapidement et de manière quantitative vers des états intermédiaires $^3\text{MLCT}$ vibrationnellement chauds (< 300 fs dans le cas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$).¹ Par conversion interne (IC), le système va ensuite peupler l'état $^3\text{MLCT}$ thermiquement équilibré (THEXI)^{2,3} qui va pouvoir soit se désactiver par émission de photon (phosphorescence) ou de manière non radiative par conversion vers un état ^3MC (Metal Centred), piègeur de luminescence *via* un croisement intersystème avec l'état fondamental ou par réactivité photoinduite (Figure 8).

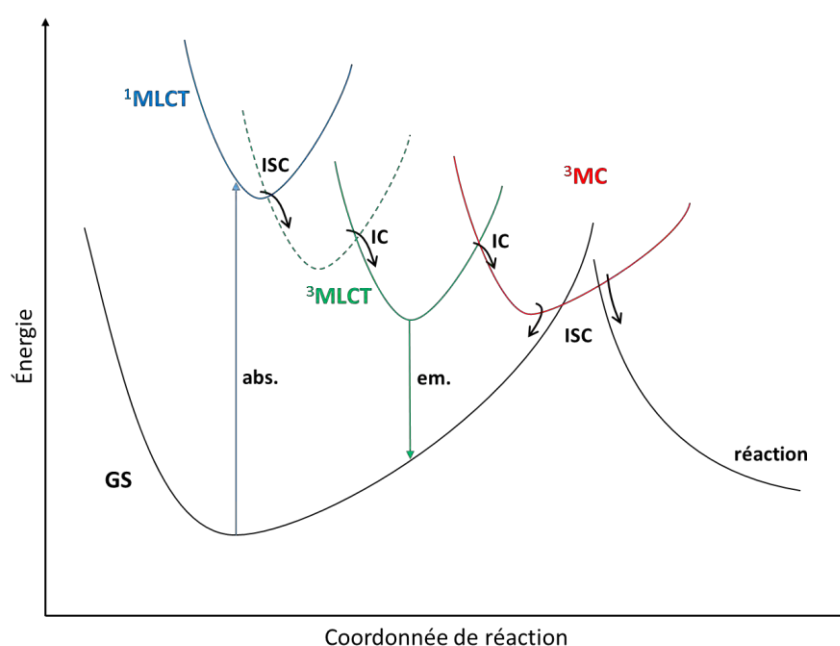


Figure 8 : Représentation schématique des processus de désactivation au sein des complexes polypyridyles de ruthénium. En pointillés, les éventuels états $^3\text{MLCT}$ intermédiaires

La rationalisation théorique de ces processus photophysiques nécessite de caractériser les différents états excités impliqués et ainsi construire un diagramme de Perrin-Jablonski. Mais nous verrons qu'il n'est pas possible de simplement se limiter à ce type de description et qu'il est également capital de caractériser les connexions entre états au travers des croisements intersystèmes ou des conversions internes, et donc en résumé de véritablement explorer les surfaces d'énergie potentielle excitées de ces complexes. Pour illustrer cette nécessité de véritablement cartographier la topologie des surfaces d'énergie potentielle des états impliqués dans les propriétés photo-induites, nous avons choisi de présenter dans ce chapitre les méthodes que nous utilisons pour cela en s'appuyant sur l'étude comparative des propriétés d'émission de deux complexes : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Ces deux complexes sont étudiés depuis la fin des années 1950, plus particulièrement $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, et représentent deux monuments au sein des complexes de métaux de transition. Malgré des ligands présentant de fortes similitudes en termes de propriétés chimiques et structurales (bpy vs. tpy), ces complexes possèdent des propriétés de luminescence drastiquement différentes. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est émissif à température ambiante : $\lambda = 615 \text{ nm}$, $\tau = 1.1 \mu\text{s}$ dans l'acétonitrile à 293 K, $\phi = 0.042$ en solution aqueuse,⁴ alors que $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ n'est pas luminescent à cette température ($\tau < 0.005 \mu\text{s}$).⁵ Les hypothèses avancées pour expliquer cette différence sont d'une part que l'état ^3MC est plus bas en énergie dans $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ que dans $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et d'autre part que la barrière d'activation pour peupler cet état ^3MC est plus haute pour ce dernier. Cette hypothèse est appuyée par des estimations de la barrière d'activation entre l'état $^3\text{MLCT}$ et l'état ^3MC , qui indiquent une barrière deux fois moindre dans le cas de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$.^{6,7} Cependant, il est important de noter que les observations directes (énergie, géométrie) pour la caractérisation des états ^3MC sont rarissimes, ces états étant non émissifs et piègeurs de luminescence, il n'y a que très peu d'information sur leur position relative ou sur la manière dont se désactivent ces états nommés « dark states ». Ces derniers représentent donc un réel défi dans la description des propriétés photo-induites des complexes polypyridyles de ruthénium et c'est ici que la description théorique devient indispensable.

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur la caractérisation de la surface d'énergie potentielle triplet la plus basse pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, en étudiant les différentes voies de désactivation possibles : l'émission à partir de l'état $^3\text{MLCT}$ et la désactivation non radiative à partir de l'état ^3MC , les caractéristiques de ce dernier n'ayant été que très rarement traitées jusqu'ici pour les complexes de ruthénium. Pour cela nous avons commencé par caractériser les deux états mentionnés ci-dessus, et nous montrons que cette description n'est pas suffisante pour expliquer la différence entre les propriétés d'émission des deux complexes. Il est également nécessaire d'étudier la conversion $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$, nous proposons pour cela la caractérisation du

chemin d'énergie minimum entre ces états grâce à la méthode Nudged Elastic Band (NEB), et la description du croisement intersystème ^3MC - ^1GS en recherchant le point de croisement d'énergie minimum entre ces surfaces (MECP).⁸

Conditions de calcul :

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont issus de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)⁹ avec le code ORCA¹⁰ sans contrainte de symétrie. Nous avons utilisé la fonctionnelle B3LYP¹¹⁻¹⁴ dans l'approximation RIJCOSX avec la base def2-TZVP.^{15,16} Suivant la recommandation de F. Neese et de l'équipe de développement d'ORCA, la fonction f de cette base a été retirée pour les atomes d'hydrogène, de carbone et d'azote ce qui permet une meilleure convergence sans perte de précision, ce qui a pu être vérifié en comparant les résultats avec ceux obtenus avec une base def2-QZVP. L'utilisation de cette fonctionnelle a pu être validée grâce à des calculs de test réalisés avec d'autres fonctionnelles. Un pseudo potentiel relativiste petit cœur a été utilisé sur le ruthénium. Les calculs ont été réalisés avec la correction de dispersion D3-BJ proposée par S. Grimme,^{17,18} ce qui permet d'améliorer la description des géométries pour les états fondamentaux. Nous avons optimisé toutes les structures avec le modèle de solvation implicite SMD¹⁹ avec les paramètres pour l'acétonitrile afin d'avoir une meilleure comparaison avec les données expérimentales, la plupart des études étant réalisées dans ce solvant. La convergence SCF a été effectuée avec l'algorithme DIIS suivi par le converger semi-quadratique SOSCF, nécessaire pour la bonne convergence sur les états excités. Toutes les énergies présentées dans ce manuscrit sont des énergies électroniques potentielles.

I. Caractérisation des états impliqués dans les propriétés photophysiques

La première étape pour étudier les mécanismes de désactivation dans un système est bien entendu de caractériser les différents états impliqués dans les propriétés étudiées. Nous présentons dans cette première partie l'optimisation et la caractérisation de l'état fondamental et des états excités triplets les plus bas, $^3\text{MLCT}$ et ^3MC , des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$. La configuration électronique de ces états est montrée sur le diagramme d'orbitales moléculaires en Figure 9.

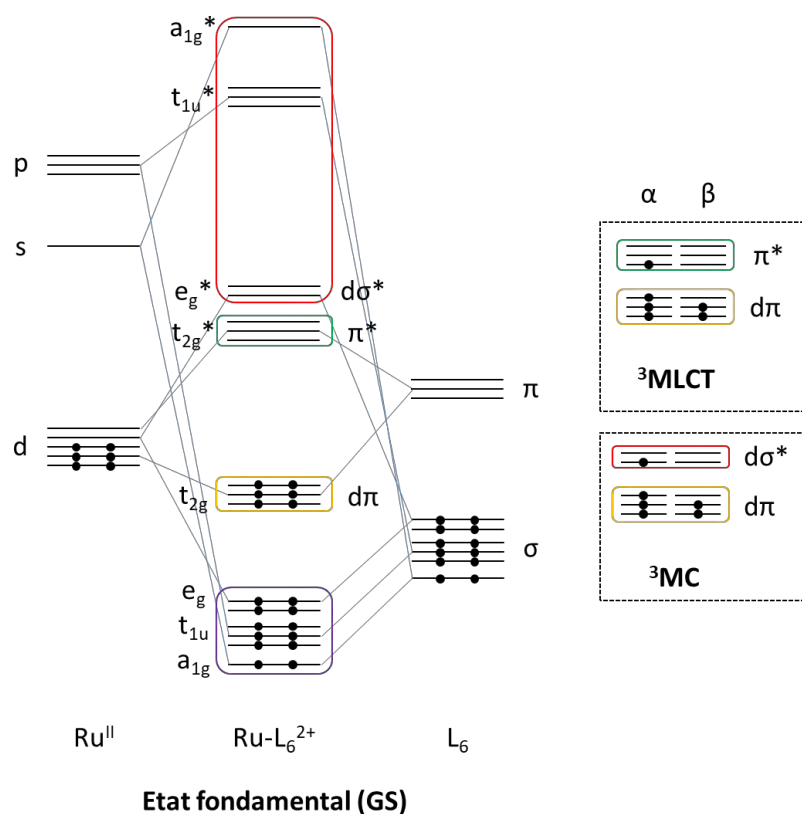
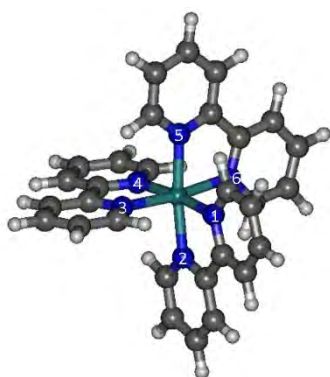


Figure 9 : Diagramme d'orbitales pour un complexe RuL_6^{2+} en symétrie octaédrique en présence de ligands π accepteurs à l'état fondamental. On représente le changement d'occupation dans le bloc d pour un état 3MLCT et un état 3MC

1. Complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

a) État fondamental

L'état fondamental de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ a été obtenu en optimisant la structure décrite en 2007 par Alary *et al.*²⁰ avec nos conditions de calcul et est montré en Figure 10.



	Opt	RX
Ru-N ₁	2.08 Å	2.06 Å
Ru-N ₂	2.07 Å	2.06 Å
Ru-N ₃	2.07 Å	2.06 Å
Ru-N ₄	2.08 Å	2.06 Å
Ru-N ₅	2.07 Å	2.06 Å
Ru-N ₆	2.07 Å	2.06 Å

Figure 10 : Structure et paramètres géométriques importants de l'état fondamental comparés aux données cristallographiques²¹

Le complexe est un complexe trisbidentate homoleptique, toutes les liaisons Ru-N sont équivalentes et leur longueur est comprise entre 2.07 et 2.08 Å dans l'état fondamental, très proches de celles de la structure cristallisée. Dans ce manuscrit, nous ne traiterons que les isomères Δ de ce type de complexes.

b) État 3MLCT

On obtient l'état 3MLCT simplement à partir de la structure de l'état fondamental en optimisant un état triplet. Le minimum calculé est situé 47 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie que le minimum de l'état fondamental (Figure 11).

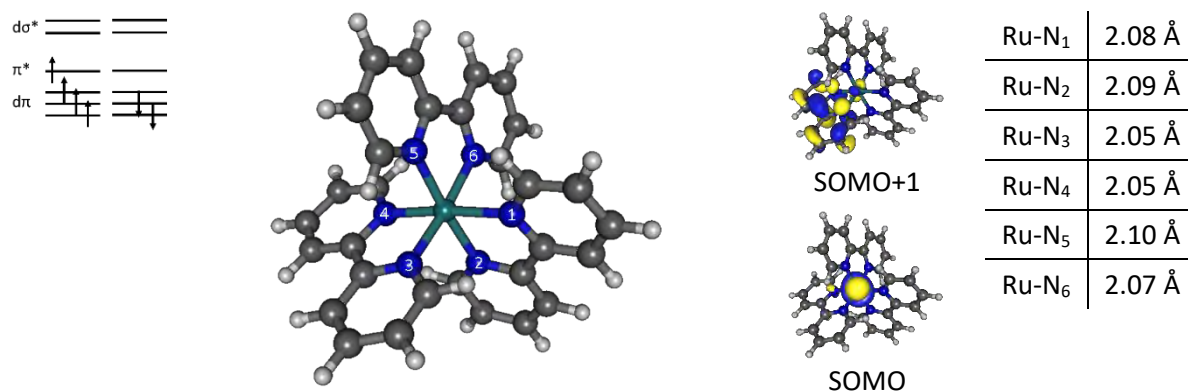


Figure 11 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques principaux de l'état 3MLCT

La structure obtenue est très proche de celle de l'état fondamental, hormis pour les distances Ru-N₃ et Ru-N₄ qui sont légèrement plus courtes : -0.04 Å pour ces deux liaisons, ce qui est en très bon accord avec la contraction de -0.037 Å évaluée par EXAFS par Chergui et *al.* pour cet état 3MLCT .²² On l'explique en visualisant l'orbitale SOMO+1 qui accueille l'électron dans cet état, celle-ci étant une orbitale π^* localisée majoritairement sur le ligand bpy contenant les atomes N₃ et N₄, et plus particulièrement sur la liaison π C-C intercycle. La contribution sur cette liaison étant liante, la distance C-C y est plus courte que dans les bpy neutres (1.41 Å vs. 1.47 Å). Le raccourcissement des deux liaisons métal-ligand est dû à une interaction Ru^{III}-bpy⁻ plus forte que l'interaction Ru^{II}-bpy⁰. L'orbitale SOMO associée au « trou » est une orbitale $d\pi$ non liante.

Visualiser l'occupation des orbitales canoniques est un bon moyen pour déterminer la nature électronique des états triplets. Mais cela est parfois difficile, les déformations géométriques des structures conduisant parfois à de fortes hybridations des orbitales. Pour nous aider à analyser ces états, nous nous appuyons également sur différents outils, par exemple la population de spin

de Mulliken sur le métal qui indique le nombre d'électrons célibataires sur celui-ci, ce qui permet de différencier très rapidement les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC , avec respectivement environ un et deux électrons sur le métal. Ici dans le cas de l'état $^3\text{MLCT}$, on note une population de spin de Mulliken de 1.00 sur le ruthénium. On peut également s'aider en visualisant les orbitales naturelles (Unrestricted Natural Orbital, UNO) ou en effectuant une relocalisation des orbitales, par exemple grâce à l'analyse Natural Bond Orbital (NBO) qui sera traitée en détail dans le chapitre 2.

c) État ^3MC

L'état ^3MC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a également été obtenu à partir de résultats précédemment publiés,²⁰ mais il est important de noter que la recherche et l'optimisation d'états ^3MC ne sont pas des tâches triviales, car la géométrie de ces derniers est souvent très différente de celle de l'état fondamental. Il n'existe pas de méthode universelle pour l'obtention de ces états et il est souvent nécessaire de faire plusieurs essais avant d'isoler un état de nature MC. Pour obtenir l'état ^3MC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, les orbitales $\text{d}\sigma^*$ de l'état $^3\text{MLCT}$ ont été visualisées et la plus basse en énergie présentait une forte contribution sur deux liaisons Ru-N situées en *trans* l'une de l'autre. L'occupation de cette orbitale antiliante conduit à une élongation des liaisons métal-ligand impliquées, la structure de l'état $^3\text{MLCT}$ a donc été modifiée en allongeant ces deux liaisons à 2.40 Å et optimisée, conduisant à l'état montré en Figure 12, situé 51 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie que l'état fondamental et avec une population de spin de Mulliken de 1.87 sur le métal.

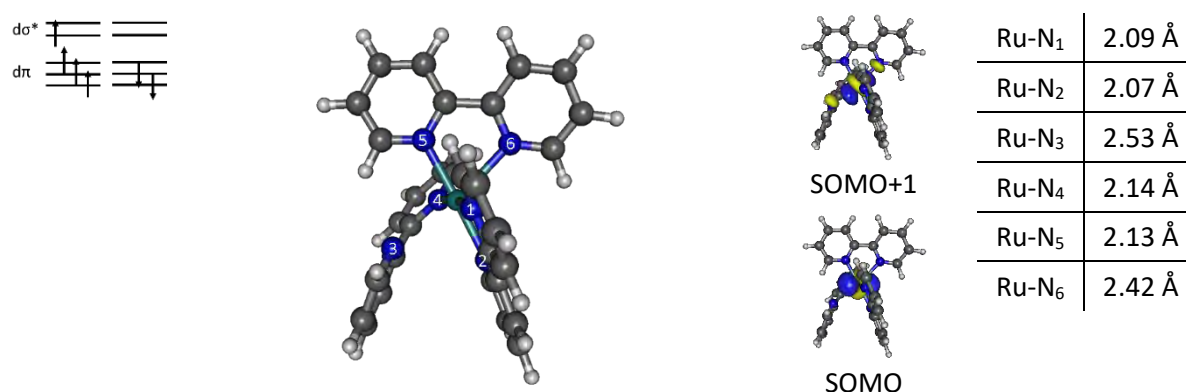


Figure 12 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques importants de l'état ^3MC

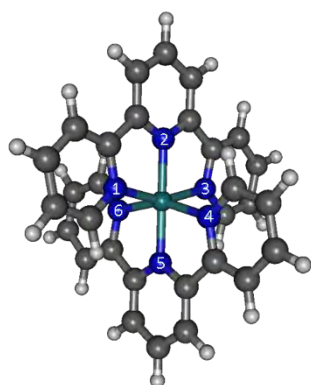
L'état ^3MC présente une structure distordue avec deux liaisons Ru-N fortement allongées : Ru-N₃ à 2.53 Å et Ru-N₆ à 2.42 Å. On explique ces élongations en visualisant l'orbitale SOMO+1, qui est une orbitale $\text{d}\sigma^*$ orientée vers les atomes N₃ et N₆. Les atomes N₄ et N₅ étant portés par les mêmes ligands que les atomes N₃ et N₆, les liaisons Ru-N₄ et Ru-N₅ sont également légèrement

allongées et on observe une rupture de la planéité de la bpy 3-4. Les distances des liaisons Ru-N₁ et Ru-N₂ ne sont quant à elles pas impactées par rapport à l'état fondamental. L'orbitale SOMO est une orbitale dπ non liante.

2. Complexe [Ru(tpy)₂]²⁺

a) État fondamental

La structure de l'état fondamental de [Ru(tpy)₂]²⁺ a été optimisée à partir d'une structure cristallisée de ce complexe issue de la base de donnée du Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).²³ Nous avons obtenu la structure présentée en Figure 13, très proche de la structure caractérisée par diffraction aux rayons X.



	Opt.	RX
Ru-N ₁	2.08 Å	2.07 Å
Ru-N ₂	1.99 Å	1.98 Å
Ru-N ₃	2.08 Å	2.08 Å
Ru-N ₄	2.08 Å	2.07 Å
Ru-N ₅	1.99 Å	1.99 Å
Ru-N ₆	2.08 Å	2.07 Å

Figure 13 : Structure et paramètres géométriques importants de l'état fondamental comparés aux données cristallographiques²³

Les liaisons Ru-N du ligand terpyridine ne sont pas équivalentes, les liaisons vers l'atome d'azote central étant plus courtes, 1.99 Å, que celles vers les atomes d'azote des pyridines distales, 2.08 Å, du fait de la contrainte stérique imposée par la structure du ligand tridentate.

b) État ³MLCT

L'état MLCT (Figure 14) a été optimisé à partir de la structure de l'état fondamental, il est situé 46 kcal.mol⁻¹ au-dessus du minimum de l'état fondamental et présente une population de spin de Mulliken sur le métal de 0.90.

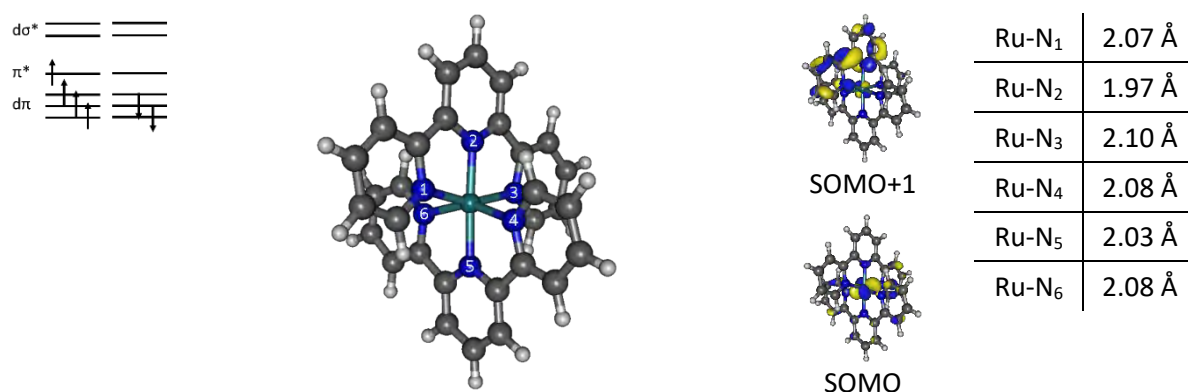


Figure 14 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques importants de l'état $^3\text{MLCT}$

Dans cet état, on note des distances métal-ligand assez proches de celles de l'état fondamental, mis à part la distance centrale Ru-N₅ légèrement plus longue, 2.03 Å au lieu de 1.99 Å. L'orbitale SOMO+1 est localisée sur un ligand, majoritairement sur la liaison intercycle C-C entre les fragments pyridine comprenant les atomes N₁ et N₂, ce qui conduit à une distance légèrement plus courte que pour les autres distances intercycles (1.41 Å vs. 1.47 Å).

c) État ^3MC

L'obtention de l'état ^3MC de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ a nécessité l'analyse des deux orbitales $d\sigma^*$ de l'état $^3\text{MLCT}$: la plus basse en énergie a montré une contribution antiliante vers les quatre atomes d'azote situés sur les cycles externes des ligands tpy : N₁, N₃, N₄ et N₆. Nous avons construit plusieurs structures en allongeant « à la main » plus ou moins fortement ces liaisons, ce qui nous a permis d'identifier un minimum ^3MC (Figure 15), situé à 49 kcal.mol⁻¹ du minimum de l'état fondamental, avec une population de spin de Mulliken sur le métal de 1.65.

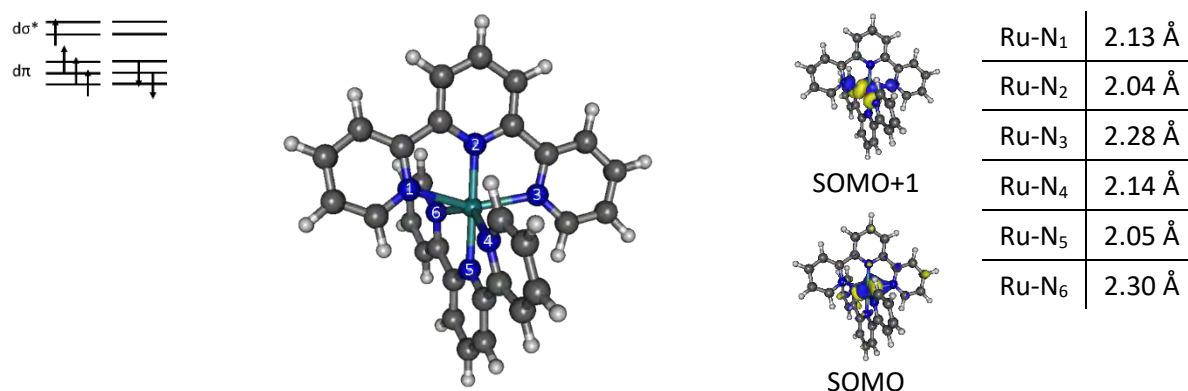


Figure 15 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques importants de l'état ^3MC

Dans cet état, les liaisons vers les atomes d'azote des cycles externes sont effectivement allongées, mais pas toutes de la même façon : sur un même ligand tpy, une liaison subit une élongation modérée à 2.13 Å et l'autre une plus importante à 2.28 Å. Les autres liaisons Ru-N sont également légèrement allongées, avec des valeurs à 2.04 Å. On remarque également une déformation de l'octaèdre autour du métal, avec un angle entre les plans moyens des deux ligands tpy d'environ 80° alors qu'il était de 90° à l'état fondamental.

3. Spectres d'émission

Nous avons caractérisé l'état $^3\text{MLCT}$ qui est l'état émissif dans le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à 293 K, nous proposons donc de simuler le spectre d'émission de ce complexe. Nous comparerons au spectre expérimental⁴ les résultats obtenus avec la méthode couramment utilisée nommée ΔSCF et ceux obtenus avec le modèle IMDHO (independent mode, displaced harmonic oscillator),²⁴ conduisant à un spectre d'émission résolu en vibration (Vibrationally Resolved Electronic Spectra ou VRES).

Les calculs ΔSCF correspondent à une différence d'énergie verticale entre l'état fondamental et l'état émissif à la géométrie de ce dernier. Ce type de calcul néglige la différence de géométrie entre l'état émissif et l'état fondamental et convient donc pour le calcul de la longueur d'onde d'émission de phénomènes de fluorescence. Mais dans le cas de la phosphorescence, la différence entre la géométrie de l'état $^3\text{MLCT}$ et celle de l'état fondamental rend le calcul ΔSCF un peu trop grossier. Ici, ce type de calcul conduit à une longueur d'onde d'émission de 689 nm pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, ce qui n'est pas en très bon accord avec le maximum d'émission observé expérimentalement à 615 nm, soit un écart de 0.2 eV.

Afin de simuler plus fidèlement les spectres d'émission de ces complexes, nous avons choisi d'utiliser le modèle IMDHO afin de prendre en compte les états vibrationnels. Dans ce modèle, l'état fondamental et l'état excité sont décrits par un potentiel harmonique et leurs fréquences sont considérées comme étant identiques. On calcule les déplacements sans dimension (dimensionless normal coordinates ou DNC) nécessaires pour passer d'une structure à l'autre à partir du hessien de l'état fondamental et on utilise ces DNC pour corriger la différence d'énergie E_{0-0} entre les états. Pour aller plus loin, le modèle IMDHOT permet une distribution de Boltzmann à une température donnée afin de reproduire la population des différents niveaux vibrationnels.

Le spectre obtenu (Figure 16) pour une température de 293 K est en très bon accord avec les spectres expérimentaux, avec un maximum d'émission à 626 nm, soit un écart avec l'expérience de 0.02 eV.

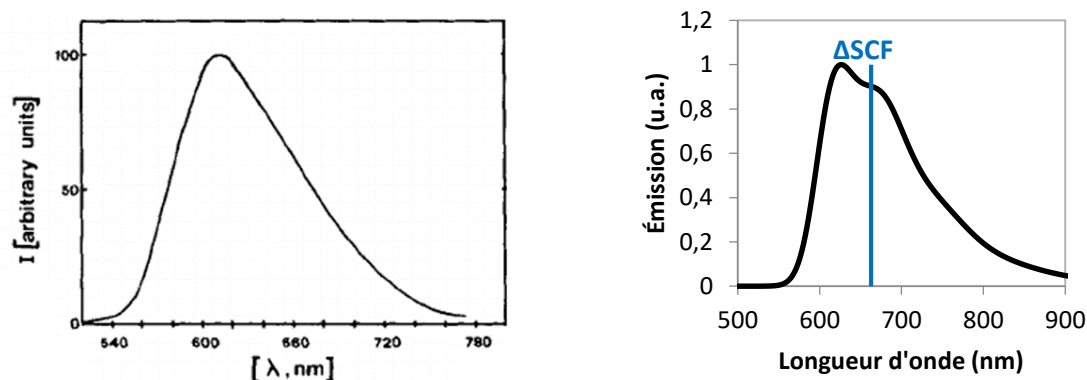


Figure 16 : Spectres d'émission (à gauche) expérimental à 293 K dans l'acétonitrile⁴ (à droite) simulé par le modèle IMDHOT à 293 K

Nous pouvons également calculer le spectre d'émission pour $[\text{Ru}(\text{tpy})_3]^{2+}$ à 293 K, mais celui-ci n'étant pas émissif à cette température, nous ne pouvons pas comparer ce résultat à l'expérience (Tableau 1). On note cependant un décalage vers le bleu de 36 nm (0.09 eV) entre ce spectre (663 nm) et le calcul ΔSCF (697 nm). En revanche, le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ est émissif à 77 K, tout comme $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, nous pouvons donc simuler les spectres d'émission de ces complexes à cette température avec le modèle IMDHOT. Mais dans ce cas, l'accord avec l'expérience est bien moins bon, les calculs VRES sous-estimant de manière assez importante l'énergie d'émission. Notre hypothèse est que la moins bonne description des spectres à 77 K vis-à-vis de ceux à 293 K soit due à l'effet rigidochromique²⁵ : nous avons utilisé pour les calculs VRES et ΔSCF une structure relaxée en solvant implicite. Or en matrice gelée à 77 K, le solvant n'a pas la possibilité de se relaxer totalement après excitation et passage sur l'état $^3\text{MLCT}$. Le système serait donc plus haut en énergie que celui considéré dans nos calculs, ce qui expliquerait ce décalage vers le rouge sur les spectres résolus en vibration simulés à 77 K.

Tableau 1 : Longueurs d'onde maximum d'émission expérimentales et calculées (^aMeCN, ^bSMD MeCN, ^cMeOH/EtOH, ^dBuCN)

	Exp. 293K	ΔSCF	VRES 293K	Exp. 77K	VRES 77K
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	615 ^a	689 ^b	626 ^b	580 ^c	624 ^b
$[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$	-	697 ^b	663 ^b	602 ^d	660 ^b

4. Diagrammes de Perrin-Jablonski

Après avoir caractérisé les états impliqués dans les propriétés de luminescence de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, nous pouvons en comparant les énergies relatives de ces états montrer qu'ils présentent des caractéristiques similaires et qu'il n'est pas possible de se limiter à un simple diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 17) pour rationaliser les propriétés photophysiques de ces complexes.

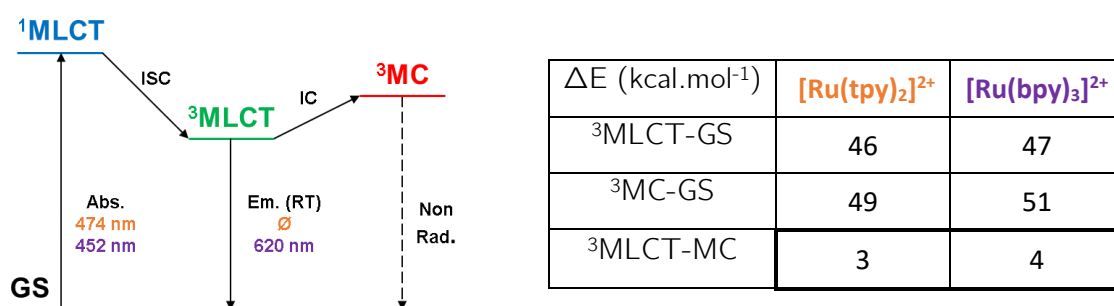


Figure 17 : Diagramme de Perrin-Jablonski et énergie relative des états de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$

Nous pouvons voir que l'écart $^3\text{MLCT}$ - ^3MC pour ces deux complexes, souvent utilisé pour expliquer l'absence de luminescence de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ en proposant un état ^3MC plus bas en énergie, est en réalité le même. Il convient donc de véritablement caractériser le processus de conversion interne entre ces deux états pour déterminer l'accessibilité de l'état ^3MC à partir de l'état $^3\text{MLCT}$, c'est-à-dire la barrière d'énergie pour le passage $^3\text{MLCT}$ - ^3MC . Mais savoir si l'état ^3MC peut être peuplé ou non ne suffit pas à rationaliser le processus de désactivation non radiative du complexe à partir de cet état, il est également nécessaire de caractériser la région de la surface d'énergie potentielle triplet où le croisement intersystème se produit pour ramener le système sur l'état fondamental. Nous allons donc présenter l'analyse de ces deux processus, en calculant d'une part le chemin d'énergie minimum entre les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC et d'autre part en caractérisant le point de croisement de plus basse énergie entre les surfaces triplet et singulet (Minimum Energy Crossing Point ou MECP).

II. Optimisation des chemins d'énergie minimum

La désactivation non radiative des complexes comportant des ligands polypyridyles est attribuée à la population d'état ^3MC à partir des états $^3\text{MLCT}$, mais nous venons de montrer que

calculer la position relative de ces états n'était pas suffisant pour expliquer les propriétés photophysiques de ces complexes. Il est également nécessaire, dans un premier temps, de déterminer la barrière d'énergie mise en jeu pour la conversion $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$. Des mesures de luminescence à températures variables résolues en temps ont permis d'estimer l'énergie d'activation nécessaire pour cette conversion à 5 kcal.mol⁻¹ pour $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ et 11 kcal.mol⁻¹ pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.^{6,7} Cette différence entre les énergies d'activation des deux complexes représente un premier élément de réponse pour expliquer le fait que $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ soit luminescent et que $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ne le soit pas, l'état ^3MC piègeur de luminescence étant plus accessible dans ce dernier. Pour caractériser cette barrière d'activation d'un point de vue théorique, il est possible de rechercher l'état de transition entre ces deux états, ce qui a été fait par K. Heinze *et al.*²⁶ pour $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ avec une barrière estimée à 2 kcal.mol⁻¹. Mais la difficulté de cette approche réside dans la structure initiale à utiliser pour optimiser cet état de transition en plus de la difficulté de converger sur le bon état excité. Il est également possible d'effectuer des scans relaxés à partir d'un des minima, le problème étant ici le choix de la coordonnée à scanner. On peut choisir une coordonnée simple, telle qu'une distance Ru-N, ce qui a été réalisé par A. Hauser *et al.*²⁷ en estimant la barrière $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ dans $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à 4 kcal.mol⁻¹. Mais ce type de scan ne permet pas forcément de connecter correctement $^3\text{MLCT}$ et ^3MC , les transformations dans de tels systèmes impliquant de multiples coordonnées différentes (distances, angles, angles dièdres). Pour cela, il est également possible de définir une coordonnée effective par combinaison de plusieurs coordonnées simples, comme P. Persson *et al.*²⁸ avec une barrière pour $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ de 2 kcal.mol⁻¹. Mais cela implique un choix arbitraire, qui peut se révéler insuffisant pour décrire une coordonnée complexe et peut induire un biais dans la description du chemin.

Nous proposons pour ces raisons l'emploi de la méthode Nudged Elastic Band qui permet d'obtenir sans contraintes arbitraires le chemin d'énergie minimum pour évaluer la barrière d'énergie de la conversion $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$.

1. Méthode Nudged Elastic Band

La méthode Nudged Elastic Band (NEB) a été proposée en 1998 par H. Jónsson, G. Mills et K. W. Jacobsen^{29,30} pour l'étude de chemins d'énergie minimum et la recherche d'états de transition. Basée sur les méthodes « chain of states » proposées par D. Liotard^{31,32} et analogue à la méthode Zero String Temperature (ZTS)³³, la méthode NEB consiste en l'optimisation contrainte d'une série de structures interpolées, que l'on appelle images, entre deux points de la surface d'énergie potentielle. La façon d'interpoler un chemin initial sera détaillée par la suite.

Pour optimiser ce chemin, la force appliquée aux images i s'exprime sous la forme :

$$F_i = F_{\parallel}^s + F_{\perp}^b = F_{\parallel}^s - \nabla V(R_i)_{\perp}$$

Cette force est la somme de deux contributions : F_{\parallel} représente la somme des forces de ressort, parallèles au gradient d'énergie potentielle, appliquées entre les points et permet d'éviter qu'ils ne s'effondrent les uns sur les autres au cours du calcul, conduisant au final à l'une ou l'autre des extrémités du chemin. $-\nabla V(R_i)_{\perp}$ représente la composante perpendiculaire au gradient d'énergie potentielle $-\nabla V(R_i)$ que l'on va appliquer aux images pour mener au chemin d'énergie minimum. Il est calculé simplement en soustrayant la composante parallèle du gradient au gradient total : $\nabla V(R_i)_{\perp} = \nabla V(R_i) - \nabla V(R_i)_{\parallel}$. Il existe différentes façons de calculer ces composantes parallèles suivant la manière dont on définit la tangente au point i , la méthode la plus répandue étant celle nommée « Improved Tangent ».³⁴ A partir du chemin initial, on va donc calculer l'énergie et le gradient à chaque image pour ensuite appliquer cette force F_i grâce à un algorithme d'optimisation afin de générer un nouveau chemin. On itère ce procédé jusqu'à converger sur le chemin d'énergie minimum, en définissant une valeur que doit prendre le RMS (Root Mean Square) de la force F_i comme critère de convergence (Figure 18).

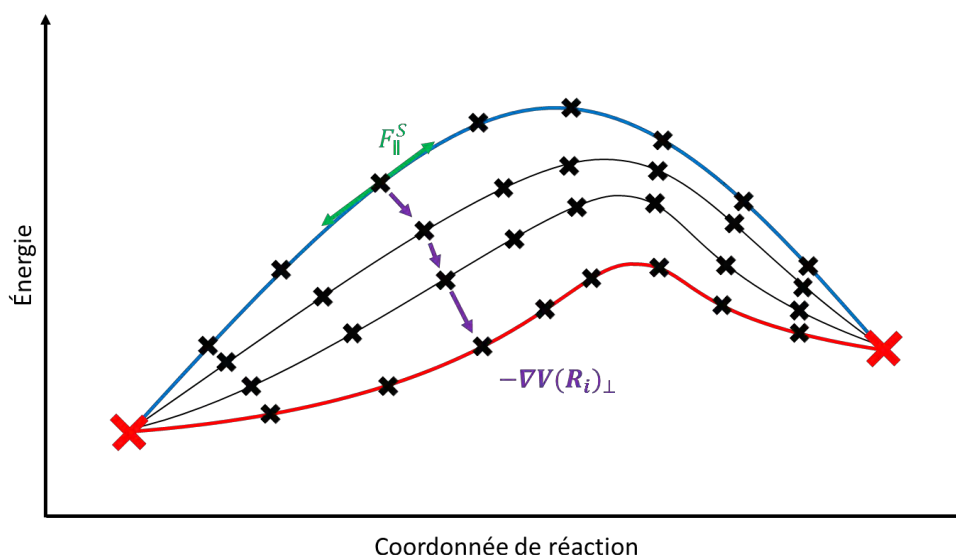


Figure 18 : Représentation schématisée du déroulement d'un calcul NEB avec : (en bleu) le chemin initial, (en rouge) le chemin d'énergie minimum (en croix rouges) les extrémités utilisées (en croix noires) les images intermédiaires (en vert) la représentation des forces de ressort (en violet) la représentation de la composante perpendiculaire au gradient d'énergie

La méthode Nudged Elastic Band a beau avoir plus de vingt ans, son utilisation dans des systèmes moléculaires reste extrêmement rare, et est inutilisée pour l'étude d'états excités, cette méthode étant majoritairement utilisée pour l'étude de clusters, de nanoparticules ou de systèmes biologiques de grande taille à l'état fondamental. C'est pourquoi peu de codes de chimie quantique proposent cette méthode : VASP³⁵⁻³⁷ et CP2K, principalement dédiés à la chimie du solide, ou encore NWCHEM,³⁸ que nous avons longtemps utilisé. Le code ORCA, que nous utilisons principalement, ne propose la méthode NEB que depuis très récemment et avec peu d'options, mais un module Python externe interfacé avec ce programme de chimie quantique, ainsi qu'avec le code Gaussian, a été développé en 2017 par H. Herbol *et al.*³⁹ et propose différents algorithmes d'optimisation pour le chemin d'énergie minimum : Steepest descent, conjugate gradient, quick-min Verlet, Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE), Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) et limited-memory BFGS (L-BFGS), ainsi que la méthode Improved Tangent. C'est ce module Python que nous avons utilisé pour produire les résultats présentés dans ce manuscrit, en y adjoignant un module de préconditionnement pour accélérer la convergence des calculs ainsi que des modules de post-traitement. Nous avons testé les paramètres par défaut du code d'Herbol *et al.* pour les paramètres du calcul NEB sur les systèmes étudiés, qui sont les paramètres proposés par le code VASP. Le paramètre par défaut pour les forces de ressort s'est révélé satisfaisant et a été laissé à 5 eV.Å⁻¹. Cependant, nous avons pu observer que le critère de convergence sur le RMS de la force était trop mou, car non adapté à des systèmes moléculaires, nous l'avons donc durci en le passant de 0.1 eV.Å⁻¹ à 0.03 eV.Å⁻¹.

Nous avons également accéléré la convergence vers le chemin d'énergie en procédant en deux temps : nous effectuons un premier calcul NEB à partir du chemin initial en utilisant l'algorithme FIRE. Ce converger est basé sur les algorithmes de propagation de dynamique moléculaire et se révèle très efficace lorsque l'image du chemin à optimiser est loin de la solution, grâce à l'ajout progressif d'une énergie cinétique au pas d'optimisation. Cependant, c'est cette même énergie cinétique qui rend ce converger inefficace aux abords de la solution, en induisant une oscillation de l'énergie empêchant une convergence fine. C'est pourquoi nous définissons un seuil de convergence pour ce converger moins dur : 0.05 eV.Å⁻¹, pour ensuite utiliser le chemin optimisé comme point de départ pour un second calcul NEB, avec cette fois le converger BFGS, plus efficace dans cette région, avec un seuil de 0.03 eV.Å⁻¹. Nous avons modifié le code d'Herbol *et al.* pour automatiser cette procédure.

Nous allons montrer dans ce chapitre, et dans les suivants, que cette méthode représente un outil puissant et polyvalent pour l'exploration et l'analyse de la topologie des surfaces d'énergie potentielle de complexes de métaux de transition. Mais avant cela, il convient de bien définir

quelques notions capitales en amont du calcul NEB, à savoir la numérotation des structures et la construction du chemin initial.

2. Numérotation des structures

Avant même de pouvoir calculer le chemin d'énergie minimum pour évaluer la barrière d'énergie d'une conversion entre deux états, il est nécessaire de prendre en compte plusieurs choix pour la réalisation de ce calcul. En premier lieu, il faut définir une numérotation commune pour les atomes des deux structures. Si dans le cas de nombreuses molécules, cette étape est triviale car tous les choix de numérotation sont équivalents, ce n'est pas le cas ici : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ étant des complexes homoleptiques, il y a plusieurs possibilités de numérotation et ce choix va pouvoir induire le chemin de réaction initial, et donc éventuellement le chemin d'énergie minimum obtenu. Dans le cas de la conversion $^3\text{MLCT}$ - ^3MC de ces complexes, ce choix ne s'est pas révélé important et les différents chemins d'énergie minimum obtenus se sont avérés équivalents. Mais nous avons pu observer un cas où ce choix était crucial, impliquant un état de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ que l'on a nommé $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ et qui sera décrit dans le chapitre 2. Pour la conversion $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ - $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ étant celui décrit précédemment, nous allons montrer qu'il existe six possibilités de numérotation non équivalentes et que cet aspect du choix de la numérotation nécessite une attention particulière.

On présente les six choix de numérotation possibles sur la Figure 19, les six structures numérotées de 1 à 3' sont chimiquement équivalentes. La question est ici de savoir s'il est possible, a priori, de déterminer quel sera le choix conduisant au chemin de plus basse énergie grâce à des critères simples et objectifs, si possible sans calcul d'énergie.

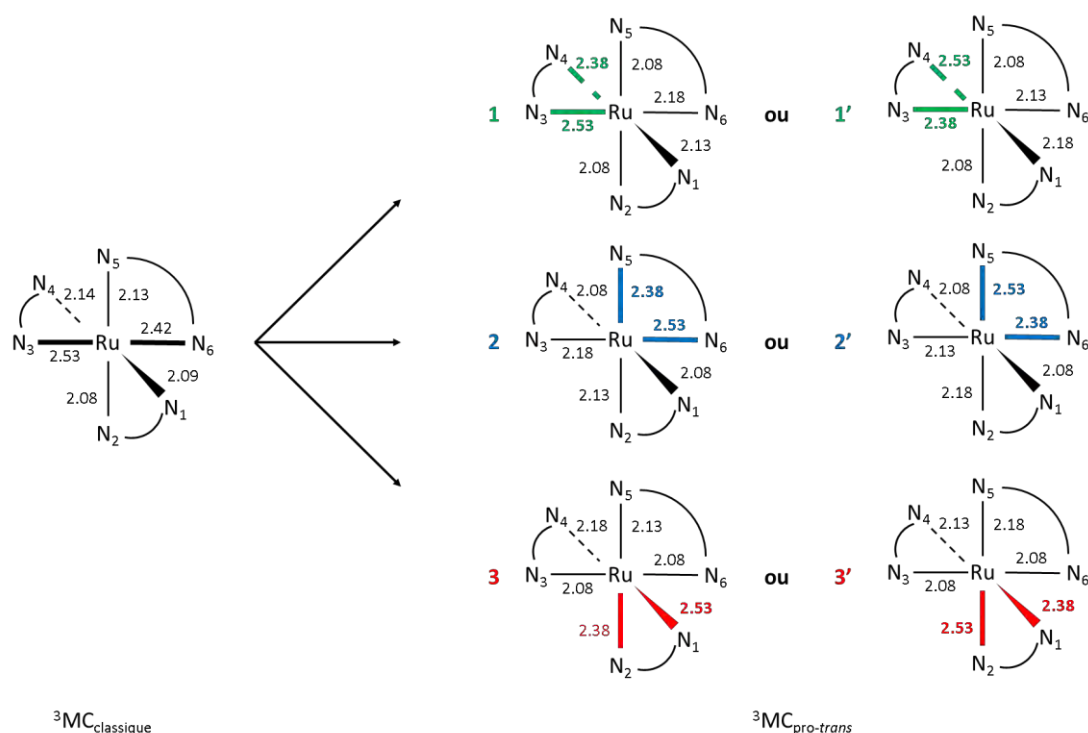


Figure 19 : Schéma représentant les différentes numérotations, les deux distances Ru-N les plus longues dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ sont colorées pour plus de clarté

Dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$, deux fragments pyridine en *trans* l'un de l'autre sont repoussés, avec des distances Ru-N de 2.53 et 2.42 Å. Dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, un même ligand bpy est repoussé, avec des distances valant 2.53 et 2.38 Å. Nous avons donc divisé les numérotations en trois groupes, suivant le ligand bpy repoussé :

- 1 - Le ligand bpy repoussé est celui présentant la liaison Ru-N à 2.53 Å dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$
- 2 - Le ligand bpy repoussé est celui présentant la liaison Ru-N à 2.42 Å dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$
- 3 - Le ligand bpy repoussé est celui présentant les liaisons les plus courtes dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$. Cette dernière numérotation représente une transformation sous contrôle orbitalaire, avec le transfert d'un électron d'une orbitale $d\sigma^*$ à l'autre, orthogonale à la première. Ce choix implique les déformations géométriques les plus importantes : un raccourcissement de deux liaisons initialement longues et l'élongation de deux liaisons courtes.

Les deux élongations les plus longues dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ n'étant pas identiques, il y a deux numérotations possibles pour chaque groupe. Les barrières d'énergie calculées pour chaque numérotation sont données dans le Tableau 2, on détaillera par la suite la manière dont est généré le chemin initial.

Tableau 2 : Énergie des barrières pour les différents chemins d'énergie minimum

Numérotation	1	1'	2	2'	3	3'
Barrière (kcal.mol ⁻¹)	2.4	2.9	5.5	6.2	8.5	8.9

Les différences entre les barrières d'énergie calculées sont dans ce cas très importantes, avec des valeurs comprises entre 2 et 9 kcal.mol⁻¹. Un tel écart peut changer la conclusion que l'on peut tirer de ce calcul, c'est pourquoi il est nécessaire de choisir avec précaution le chemin qu'on désire étudier, en considérant le chemin requérant le moins d'énergie, ici le chemin 1.

On propose plusieurs outils pour évaluer les différences structurales entre les deux géométries suivant la numérotation utilisée (Tableau 3).

Tableau 3 : Paramètres pour mesurer les différences entre les structures.

Numérotation	1	1'	2	2'	3	3'
HEI ₀ (kcal.mol ⁻¹)	5.4	7.0	6.3	6.8	10.7	16.2
RMSD _{positions} (Å)	0.87	0.99	1.11	1.12	1.03	0.92
RMSD _{distances Ru-N} (Å)	0.17	0.19	0.20	0.24	0.20	0.25
ΔRu-N (Å)	0.58	0.97	0.84	0.99	1.58	1.58

a) HEI₀

Si on considère l'énergie la plus haute du chemin initial (Highest Energy Image : HEI), qui est issu d'une interpolation, nous pouvons voir que les chemins 3 et 3' présentent les barrières d'énergie les plus élevées, on peut donc écarter ces deux possibilités. Les barrières des autres chemins sont très proches et nous n'observons pas de corrélation entre celles-ci et la barrière d'énergie du chemin convergé. On peut le voir par exemple ici avec les numérotations 1' et 2 : la barrière initiale pour le chemin 1' est supérieure à celle du chemin 2 (7.0 vs. 6.3) mais celle du chemin d'énergie minimum est nettement inférieure (2.9 vs. 5.5). Le profil énergétique du chemin interpolé initial n'est ainsi pas un indicateur correct, car on évalue ainsi la qualité de l'interpolation et cela ne reflète pas forcément l'allure du chemin d'énergie minimum.

b) RMSD_{positions}

Nous avons calculé la root-mean-square deviation (RMSD) sur les positions atomiques entre les deux structures avec la formule suivante :

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta_i^2}$$

Avec N le nombre d'atomes et δ la distance entre les positions d'un atome dans les deux structures. Plus le RMSD est faible, plus la différence entre les structures l'est également.

Cette mesure est utilisée dans de nombreux domaines pour évaluer la différence entre deux jeux de valeurs, notamment en biologie pour comparer le repliement des chaînes peptidiques. Elle présente l'avantage d'être facile et rapide à effectuer. Cependant, l'inconvénient de cette mesure est qu'elle ne donne qu'une information moyenne entre les structures et ne permet pas d'interprétation fine. En effet, une valeur de RMSD élevée peut être le fruit d'une forte différence entre les deux structures sur un paramètre géométrique donné mais peut également provenir d'une grande somme de différences mineures, ce qui peut avoir un impact très différent sur l'énergie d'un système.

On peut le voir si on calcule le RMSD entre les structures des états ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ suivant les différentes numérotations proposées : la numérotation n°1, qui conduit au chemin présentant la barrière d'énergie la plus basse, donne la valeur de RMSD la plus faible de la série : 0.87. Mais la seconde valeur de RMSD la plus faible (0.92), très proche de la première, est obtenue avec le chemin 3', qui présente la barrière la plus élevée. Le RMSD sur les positions atomiques est donc un outil trop grossier pour évaluer a priori le choix d'un chemin initial.

c) $RMSD_{\text{distances Ru-N}}$

Raisonnement sur les positions atomiques pour évaluer l'énergie d'un système n'est pas très pertinent d'un point de vue chimique, il serait plus sensé de travailler sur les distances interatomiques. Plus encore, on peut sélectionner les liaisons dont la modification impacte le plus l'énergie du système.

Nous pouvons donc calculer ici le RMSD entre les distances Ru-N des deux structures. Ce calcul donne la valeur la plus basse pour le chemin 1 et la valeur la plus haute pour le chemin 3', en accord avec les barrières des chemins d'énergie minimum associés. Mais les valeurs pour les chemins intermédiaires sont proches et ne corrélaient pas très bien avec l'énergie des chemins ($R^2=0.57$ pour $E=f(RMSD)$). Il est donc difficile de discuter du choix du chemin sur la base de ces seules valeurs de RMSD.

d) $\Delta Ru-N$

Plus simplement, nous pouvons également calculer la variation totale de la longueur des liaisons Ru-N entre les deux structures, notée $\Delta Ru-N$. On note qu'il y a un plus grand contraste entre les valeurs calculées que pour les RMSD et que cet indice corrèle mieux avec l'énergie de la barrière obtenue : $R^2=0.82$ pour $E=f(\Delta Ru-N)$, mais cette corrélation n'est pas satisfaisante.

Aucune des méthodes envisagées n'est parfaite mais on peut noter que toutes ont indiqué le chemin 1 comme étant celui présentant le moins de déformations géométriques nécessaires pour passer d'une structure à l'autre, et c'est effectivement le chemin conduisant à la barrière d'énergie la plus faible. On soulignera, peu importe le critère utilisé, qu'il est important de prendre conscience qu'il existe des cas où l'utilisateur, avant même de générer un chemin initial, doit effectuer un choix. Suivant les choix possibles, les chemins obtenus peuvent être très différents, c'est le cas ici, et il conviendra de retenir celui requérant le moins de déformations géométriques. Les numérotations issues d'une vision où cette conversion est sous contrôle orbitalaire ont conduit aux chemins présentant les barrières d'énergie les plus hautes. En cas d'ambiguïté, il sera préférable d'évaluer les différentes possibilités.

3. Génération du chemin initial

Une fois la numérotation atomique choisie, il faut générer un chemin initial qui sera optimisé par la méthode Nudged Elastic Band. Comme toute optimisation de géométrie, la « qualité » du chemin initial est très importante : plus le chemin généré sera proche du chemin d'énergie minimum, plus la convergence du calcul sera rapide. Ce type de calcul pouvant être relativement lourd (plusieurs jours), il est très intéressant de réduire ce temps de calcul. Plus encore, il a été parfois observé qu'un chemin initial de trop mauvaise qualité empêchait la bonne convergence du calcul avec une partie des images bloquées artificiellement trop haut en énergie.

Afin de générer ce chemin initial, il existe plusieurs possibilités, la plus simple étant une interpolation linéaire sur les positions atomiques. Cette interpolation peut être effectuée dans différents systèmes de coordonnées, les plus utilisées étant les coordonnées cartésiennes et les coordonnées internes. Elle est définie sur chaque atome par :

$$\sigma_i = \sigma_0 + i * \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{p + 1}$$

Avec σ les coordonnées de l'atome considéré, les indices 0 et 1 désignant les deux structures considérées pour l'interpolation des images i et p le nombre d'images intermédiaires interpolées.

a) Interpolation linéaire sur les positions atomiques en coordonnées cartésiennes (LICC)

L'utilisation des coordonnées cartésiennes permet de réaliser une interpolation linéaire (LI) de manière rapide et automatique, l'utilisateur n'ayant pas de choix à effectuer. L'inconvénient majeur de l'utilisation de ces coordonnées, dans le cas de modifications de structures moléculaires, est de décrire toutes les transformations par des translations, ce qui peut conduire à la création de structures présentant des paramètres géométriques aberrants d'un point de vue physique, en particulier dans le cas de rotations ou de torsions. Un exemple communément utilisé pour illustrer cette limite est la description de la rotation d'un groupement méthyl (Figure 20).

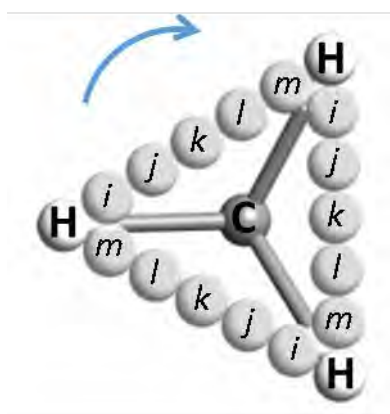


Figure 20 : Représentation des images d'un chemin initial générées par LICC avec cinq images intermédiaires : i , j , k , l et m .

On peut voir que ces interpolations conduisent à des structures intermédiaires où les atomes d'hydrogène et de carbone sont très proches, très loin des positions que les atomes adopteraient lors d'une rotation idéale. Les énergies de ces images seront donc très élevées et le nombre de pas d'optimisation nécessaire pour atteindre le chemin d'énergie minimum sera important. Ce système de coordonnées n'est donc pas idéal pour traiter des systèmes moléculaires où se produisent des rotations et des torsions le long du chemin de réaction.

b) Interpolation linéaire sur les positions atomiques en coordonnées internes (LIIC)

Une autre possibilité pour réaliser une interpolation est de définir une z-matrice de coordonnées internes adaptée à la description de la transformation étudiée. Le problème se posant ici est le choix de la z-matrice utilisée, le nombre de coordonnées différentes que l'on peut définir fait qu'il est possible de définir un très grand nombre de z-matrices, certaines étant mieux adaptées à la transformation étudiée mais d'autres étant équivalentes aux coordonnées cartésiennes. Avec ce type de coordonnées, l'utilisateur doit donc faire un choix potentiellement crucial pour le calcul de chemin d'énergie minimum qui suivra et nous désirons éviter au maximum ce côté subjectif. De plus, la difficulté et le temps nécessaire pour construire une z-matrice bien adaptée dépend du nombre d'atomes impliqués dans la transformation. Ici, les conversions entre les différents états triplets de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ peuvent impliquer jusqu'à trois ligands bpy, soit soixante atomes, définir une bonne z-matrice est donc long et difficile, c'est pourquoi nous avons cherché un moyen de construire un chemin initial de manière automatique et rapide.

c) *Image Dependent Pair Potential*

H. Jónsson *et al.*⁴⁰ ont proposé en 2014 une nouvelle façon de générer automatiquement et efficacement des chemins initiaux pour les calculs de chemins d'énergie minimum, appelée Image Dependent Pair Potential (IDPP). Cette méthode a pour but d'incorporer un aspect plus « physico-chimique » à la création du chemin initial, en ne considérant non plus les positions atomiques mais les distances interatomiques. On calcule les matrices de distances d_{ij} pour les deux structures considérées de la manière suivante :

$$d_{ij} = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2} \quad \text{Avec } i \text{ et } j \text{ les atomes de la structure.}$$

À partir de ces deux matrices, on peut interpoler une série de matrice d_{ij}^k pour chaque image intermédiaire k . Cependant, ces matrices de distances interpolées ne contiennent aucune information sur la position des atomes dans l'espace. Pour retrouver cette information, il a été proposé de réaliser une interpolation à partir des positions atomiques en coordonnées cartésiennes (LICC) et d'optimiser les structures obtenues de sorte à minimiser la différence entre les matrices de distances d_{ij}^k de ces structures et celles interpolées plus tôt, que l'on appellera matrices de distances « cibles ». On effectue cela en minimisant la fonction nommée S_k^{IDPP} suivante pour chaque image k :

$$S_k^{\text{IDPP}}(r) = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \omega(d_{ij})(d_{ij}^k - d_{ij}^{k'})^2$$

Avec N le nombre d'atomes, d_{ij} la matrice de distances cible, d_{ij}' la matrice de distance de la structure issue de la LICC et $\omega(d_{ij})$ une fonction de pondération, dont la forme est ici $1/r^4$, qui discriminera les distances les plus longues. L'énergie d'un système moléculaire dépendant fortement des distances les plus courtes, mettre un poids plus important sur ces dernières ajoute donc un sens physique à cette interpolation.

En reprenant l'exemple de la rotation du groupement méthyl (Figure 21) présenté par Jónsson *et al.*,⁴⁰ on peut voir que la méthode IDPP génère un chemin beaucoup plus raisonnable d'un point de vue physique que celui généré par LICC.

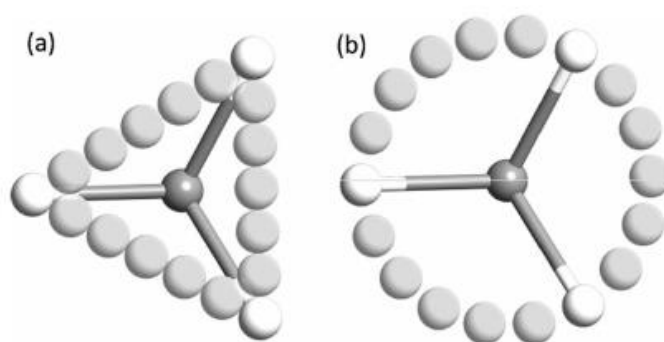


Figure 21 : Représentation des images générées pour la rotation du groupement méthyl de l'éthane (a) par LICC (b) par la méthode IDPP

Nous avons donc décidé de tester cette méthode pour les chemins de conversion étudiés dans ce projet, et dans le but d'avoir un outil efficace et portable, nous avons réalisé un script en langage Python pouvant mettre en œuvre cette méthode IDPP. L'optimisation de géométrie au sein de la méthode IDPP est réalisée avec l'algorithme quasi-Newton BFGS, le critère de convergence étant sur le RMS du gradient de la fonction S^{IDPP} , avec un seuil de convergence déterminé empiriquement comme étant efficace à 0.001 \AA^{-1} .

On propose de comparer les chemins initiaux générés par une interpolation LICC sur les positions atomiques et par la méthode IDPP. On utilise pour cela le passage $^3\text{MC}_{\text{classique}} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, déjà utilisé dans la partie III-2, en générant des chemins à 10 points : les deux extrémités et huit images intermédiaires (Figure 22).

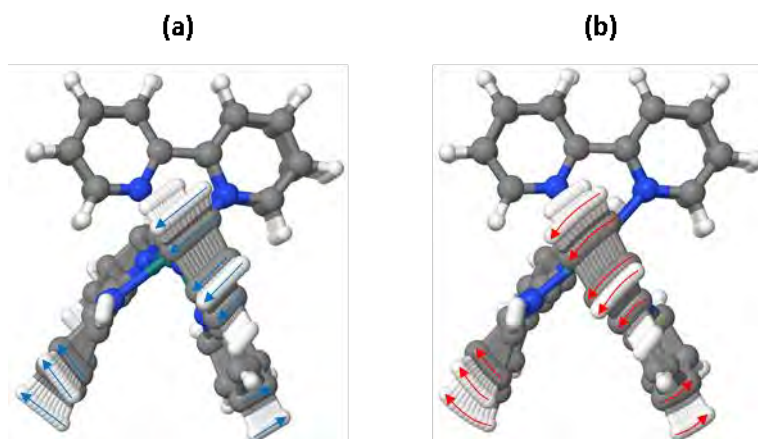


Figure 22 : Superposition des 10 points du chemin initial généré par (a) LICC (b) IDPP

On observe bien que le chemin généré par la méthode IDPP présente des trajectoires un peu moins rectilignes (en rouge) que celles de l'interpolation LICC (en bleu), mais cette différence apparaît visuellement comme étant assez faible. On compare donc les énergies de ces deux chemins initiaux (Figure 23).

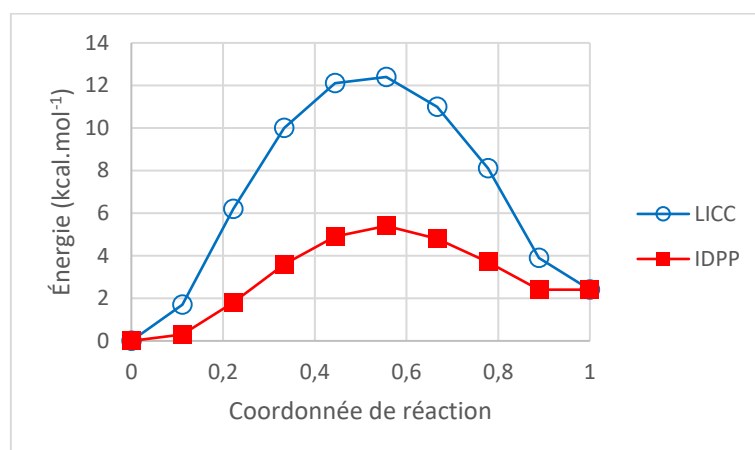


Figure 23 : Chemins initiaux pour la conversion $^3MC_{classique} \rightarrow ^3MC_{pro-trans}$

La différence structurale qui apparaissait comme étant faible a en réalité un impact très important sur l'énergie des images interpolées. L'interpolation LICC a créé un chemin présentant une HEI_0 de 12.4 kcal.mol⁻¹ alors que celle de la méthode IDPP n'est que de 5.4 kcal.mol⁻¹, soit une valeur presque 60% inférieure, bien plus proche de la valeur de la barrière calculée à 2.4 kcal.mol⁻¹.

Cette méthode IDPP permet donc de générer, en quelques secondes, un chemin d'excellente qualité par rapport à une interpolation linéaire sur les positions atomiques en coordonnées cartésiennes. Cela nous a permis de diminuer drastiquement le nombre d'itérations

nécessaires pour un calcul NEB mettant en jeu d'importantes transformations entre les structures, en réduisant le temps de calcul jusqu'à un facteur deux, voire même en permettant la convergence de certains calculs qui n'avaient pas convergé à partir d'un chemin généré par LICC.

4. Coordonnée de réaction

Le chemin d'énergie minimum entre deux points de la surface d'énergie potentielle suit le plus souvent une coordonnée non triviale, que l'on nomme habituellement coordonnée de réaction, correspondant à une combinaison linéaire de différentes coordonnées. Il n'est pas toujours possible de décrire simplement cette combinaison, il est donc nécessaire de déterminer comment la représenter correctement, et notamment comment évaluer la distance entre deux points successifs du chemin d'énergie minimum.

Un choix direct et simple est de considérer tous les points comme étant équidistants les uns par rapport aux autres, ce qui n'est vrai que pour le chemin initial issu d'une interpolation linéaire. On peut considérer que si les contraintes choisies pour la méthode NEB sont suffisamment rigides, il n'y aura pas de déviation des points selon la coordonnée de réaction. Mais il est impossible de déterminer une contrainte idéale pour l'ensemble des degrés de liberté du système et une valeur trop élevée de ces contraintes empêche la bonne convergence des calculs. D'un autre côté, une valeur trop faible peut mener à un mauvais échantillonnage du chemin d'énergie minimum, avec une dérive des points loin de la zone de l'état de transition au cours du calcul, pouvant jusqu'à mener à l'effondrement des images sur l'un des minima.

Il est donc important de calculer les distances entre les points tout au long du calcul, non seulement pour une description plus physique de la coordonnée suivie, mais aussi pour s'assurer du bon déroulement du calcul. Il existe plusieurs moyens pour évaluer ces distances, nous avons choisi de calculer la norme de Frobenius $\|A\|_F$ entre les points successifs des chemins :

$$\|A\|_F = \sqrt{\sum_{\substack{\sigma \\ 1 \leq i \leq N}} |A_{\sigma,i} - B_{\sigma,i}|^2}$$

Avec A et B les matrices de coordonnées cartésiennes des deux points considérés, σ les coordonnées cartésiennes et N le nombre d'atomes.

La distance totale d'un chemin correspond simplement à la somme des distances entre deux points successifs et on norme par la suite toutes les distances par cette distance totale pour que la coordonnée de réaction représente un « pourcentage » de déformation au cours de la transformation. Par la suite, nous désignerons donc simplement cette déformation par « coordonnée de réaction »

5. Conversion $^3\text{MLCT}$ - ^3MC pour les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$

Après avoir présenté la méthode NEB pour optimiser les chemins d'énergie minimum ainsi que les points importants à prendre en compte, nous allons maintenant l'appliquer aux conversions $^3\text{MLCT}$ - ^3MC des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Les chemins obtenus seront comparés aux données expérimentales ainsi qu'à l'énergie de l'état de transition pour ces conversions. Pour les deux complexes, le chemin d'énergie minimum a été obtenu en optimisant un chemin issu de la méthode IDPP suivant le protocole de calcul NEB décrit plus tôt (Figure 24).

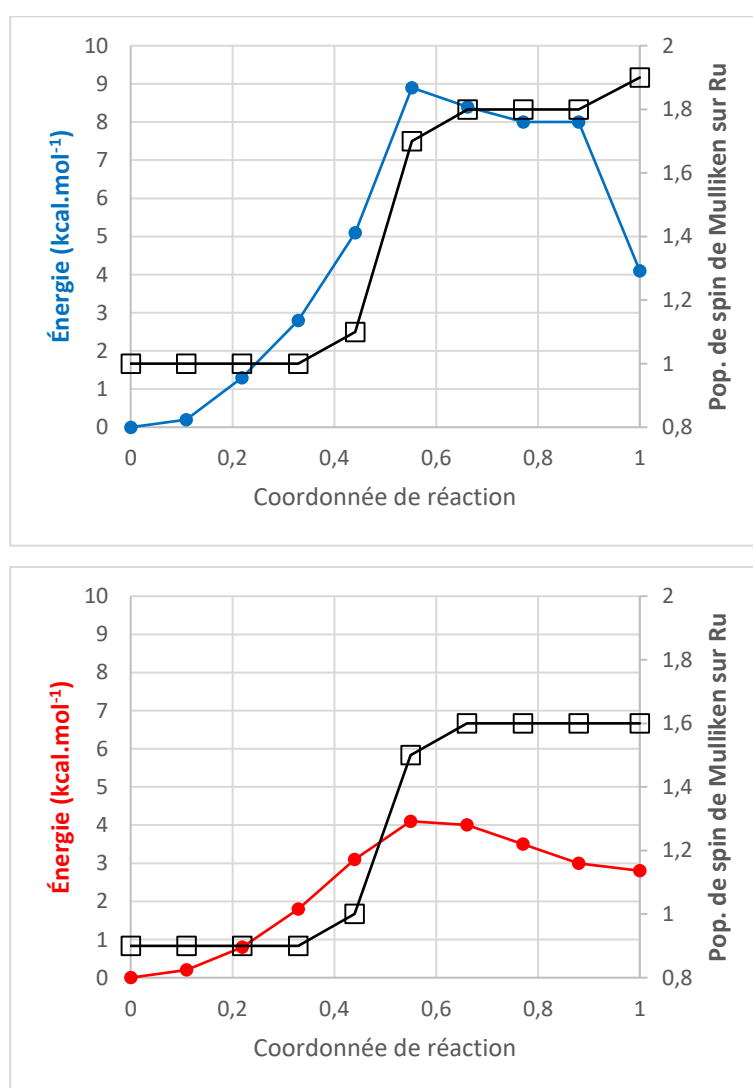


Figure 24 : Chemin d'énergie minimum pour la conversion $^3\text{MLCT}$ - ^3MC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (haut, en bleu) et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (bas, en rouge). On trace également la population de spin sur le métal le long de la réaction (en noir)

On obtient une barrière de 9 kcal.mol⁻¹ pour [Ru(bpy)₃]²⁺ et une de 4 kcal.mol⁻¹ pour [Ru(tpy)₂]²⁺, ces valeurs sont très proches de celles estimées expérimentalement, respectivement 11 et 5 kcal.mol⁻¹.^{6,7} De plus, une recherche d'état de transition à partir de l'image de plus haute énergie (HEI) nous conduit à un état de transition très proche de cette HEI en géométrie et dégénéré en énergie, avec une seule fréquence de vibration imaginaire qui connecte bien les deux minima après IRC. Cette fréquence est d'environ -160 cm⁻¹ dans le cas des deux complexes, ce qui la rend difficile à suivre dans une optimisation à partir d'une structure moins bonne.

Au cours de cette conversion, on peut confirmer que la barrière d'activation correspond au passage d'un état MLCT à un état MC, symbolisé par une brusque augmentation de la population de spin sur le métal, qui passe d'environ un électron sur le ruthénium à presque deux. On peut également le voir en visualisant les orbitales moléculaires simplement occupées (SOMO) le long du chemin, et plus particulièrement aux deux points encadrant le changement de nature électronique (Figure 25).

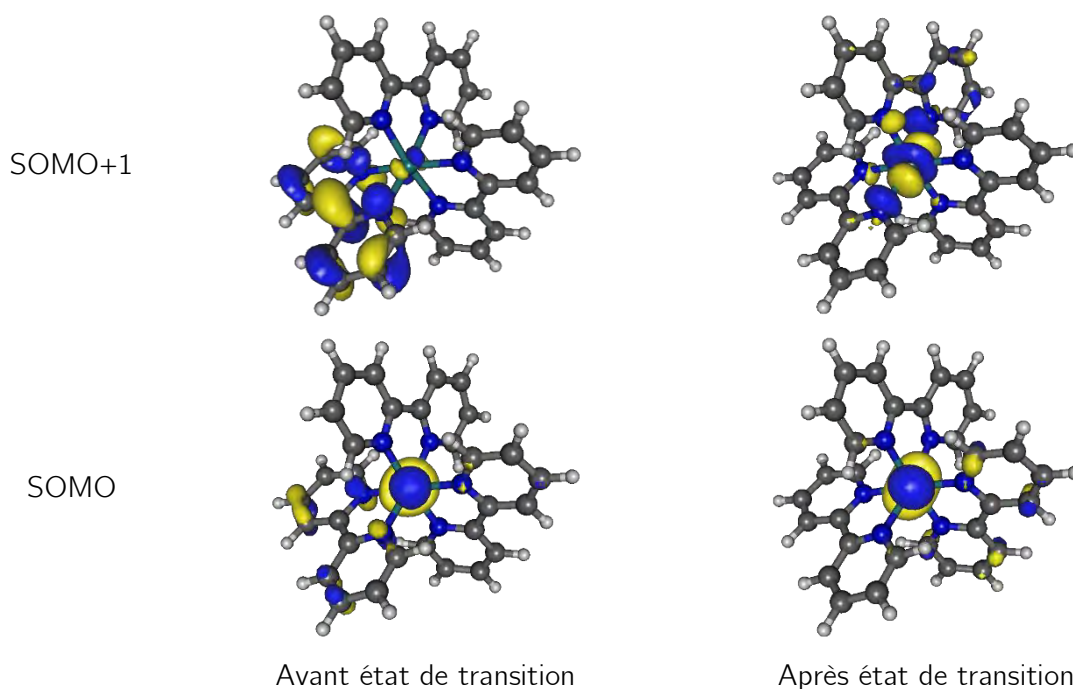


Figure 25 : Points encadrant l'état de transition dans le calcul NEB ³MLCT-³MC de [Ru(bpy)₃]²⁺

Pour les deux complexes, on assiste à un changement de l'occupation de l'orbitale SOMO+1 : l'électron initialement localisé sur une orbitale π* d'un ligand bpy ou tpy est, après l'état de transition, localisé dans une orbitale dσ*, majoritairement métallique. L'orbitale SOMO reste inchangée.

La méthode NEB produit donc des résultats en excellent accord avec les données expérimentales en fournissant le chemin d'énergie minimum entre deux états. Elle représente également un excellent outil pour la recherche d'état de transition, les HEI du chemin d'énergie minimum étant des candidats de très bonne qualité comme point de départ à une optimisation. De plus, si le but est d'obtenir une valeur de la barrière d'énergie, la méthode NEB se révèle précise tout en étant beaucoup moins coûteuse en temps de calcul que l'optimisation d'un état de transition, aucun Hessien n'étant requis pour un calcul NEB. Nous montrerons dans la suite du manuscrit que la méthode NEB est également très utile pour explorer les surfaces d'énergie potentielle et peut servir à la recherche de minima d'énergie.

III. Désactivation non radiative

Évaluer la barrière d'activation pour le passage $^3\text{MLCT}$ - ^3MC est nécessaire pour discuter des propriétés photophysiques de ces complexes, mais pas suffisant. Il est également impératif de réellement comprendre comment l'état ^3MC peut piéger la luminescence en localisant le point de croisement (Minimum Energy Crossing Point, MECP) de la surface d'énergie potentielle triplet avec celle de l'état fondamental. Ce croisement s'effectue généralement dans la région MC, où l'état fondamental est fortement déstabilisé par les distorsions géométriques observées dans les états ^3MC . Ces derniers représentent donc de très bons points de départ pour la recherche de ces points de croisement $^3/1\text{MECP}$, nécessaires pour rationaliser les processus de désactivation non radiative *via* les états ^3MC .

Pour optimiser ces MECP, nous avons utilisé le module proposé dans le code ORCA, basé sur les travaux de J. Harvey.⁴¹⁻⁴³ Lors de ces optimisations, deux conditions sont appliquées : l'énergie E_1 de la première surface d'énergie est minimisée en même temps que la différence d'énergie $(E_1 - E_2)^2$ entre les deux surfaces.

Pour cette minimisation, deux gradients différents sont construits :

$$\mathbf{f} = 2(E_1 - E_2) \cdot \mathbf{x}_1 \text{ avec } \mathbf{x}_1 = \left[\left(\frac{\delta E_1}{\delta q} \right) - \left(\frac{\delta E_2}{\delta q} \right) \right]$$

$$\mathbf{g} = \left(\frac{\delta E_1}{\delta q} \right) - \frac{\mathbf{x}_1}{|\mathbf{x}_1|} \left[\left(\frac{\delta E_1}{\delta q} \right) \cdot \frac{\mathbf{x}_1}{|\mathbf{x}_1|} \right]$$

Ces deux gradients sont combinés pour obtenir le gradient effectif menant à la surface de croisement (sc) : $g_{sc} = g + f$. Le point de croisement MECP étant le point le plus bas en énergie sur cette surface de croisement.

En recherchant des points de croisement pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ à partir de leur état ^3MC respectif, nous avons obtenu les structures montrées en Figure 26 et en Figure 27.

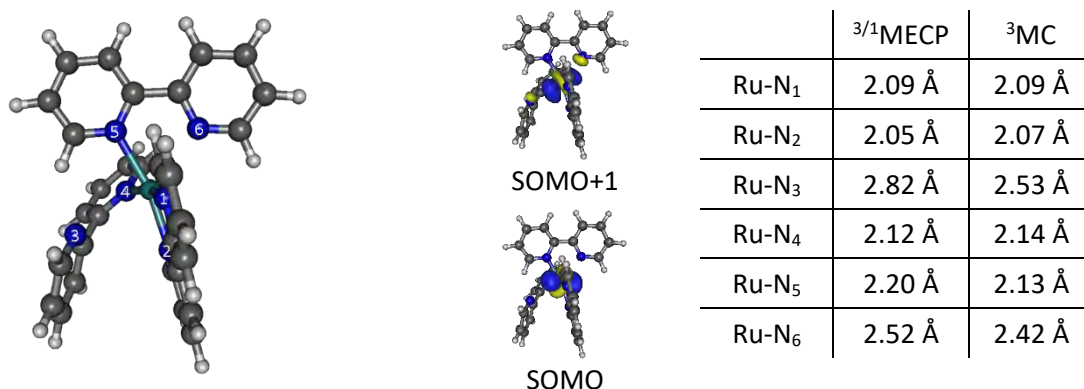


Figure 26 : Structure et paramètres géométriques importants du point de croisement $^{3/1}\text{MECP}$ de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, orbitales simplement occupées de l'état triplet à cette géométrie

Pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, le point de croisement montre le même type de distorsions que l'état ^3MC , avec de fortes elongations des liaisons Ru-N₃ et Ru-N₆ et des elongations plus modérées des liaisons Ru-N₄ et Ru-N₅. Ces elongations sont néanmoins beaucoup plus marquées que dans l'état ^3MC , avec des elongations entre 0.1 et 0.3 Å plus fortes. Les orbitales de l'état triplet au $^{3/1}\text{MECP}$ sont également très proches de celles de l'état ^3MC , ils sont donc véritablement apparentés. Ce point de croisement est situé 6 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état ^3MC , en très bon accord avec le résultat obtenu par Heully *et al.*⁴⁴

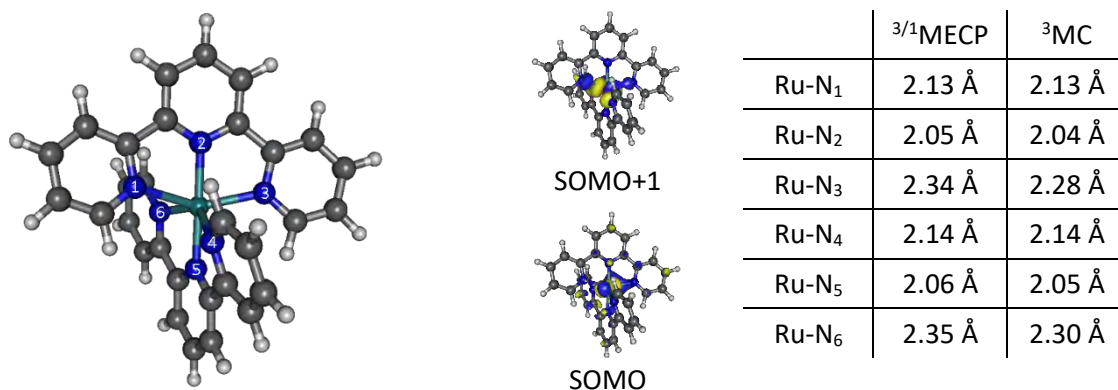


Figure 27 : Structure et paramètres géométriques importants du point de croisement $^{3/1}\text{MECP}$ de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, orbitales simplement occupées de l'état triplet à cette géométrie

Pour $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, on observe également une amplification des déformations de l'état ^3MC , mais beaucoup moins marquée que dans le cas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, avec des variations des elongations de l'ordre de +0.05 Å. Les structures du $^{3/1}\text{MECP}$ et de l'état étant très proches, il est logique qu'elles soient également proches en énergie, avec le $^{3/1}\text{MECP}$ à moins d'1 kcal.mol⁻¹ au-dessus du minimum ^3MC . Les orbitales permettent d'apparenter ici aussi ce MECP au minimum ^3MC optimisé.

La recherche de point de croisement a donc permis d'identifier deux comportements très différents entre les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$: le point de croisement du premier montre une augmentation importante des déformations relevées dans l'état ^3MC , avec un point de croisement situé à 6 kcal.mol⁻¹ de ce dernier, alors que le point de croisement du second présente une géométrie très proche de son état ^3MC et quasiment dégénérée en énergie. La désactivation non radiative à partir de l'état ^3MC et *via* ce MECP sera donc beaucoup plus facile pour $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ que pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Note : Des points de croisement $^3\text{MLCT}$ - ^1GS ont pu être localisés pour d'autres complexes polypyridyles de ruthénium comportant un ligand cyclométallé,⁴⁵ plus bas en énergie que les points de croisement ^3MC - ^1GS de ces complexes. Malgré nos efforts, nous n'avons pas obtenu ce type de point de croisement dans les complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_3]^{2+}$, ce qui indiquerait qu'ils sont très hauts en énergie et que la désactivation *via* le croisement avec la surface d'énergie potentielle GS se fasse uniquement à partir des états ^3MC .

IV. Rationalisation des propriétés photophysiques de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$

Après avoir caractérisé les différents minima de la surface d'énergie potentielle triplet, leur processus de conversion et leur point de croisement avec la surface singulet fondamentale, il est maintenant possible d'avoir une vision globale des mécanismes photophysiques à l'œuvre dans ces complexes, en représentant les surfaces d'énergie potentielle pour les deux complexes (Figure 28).

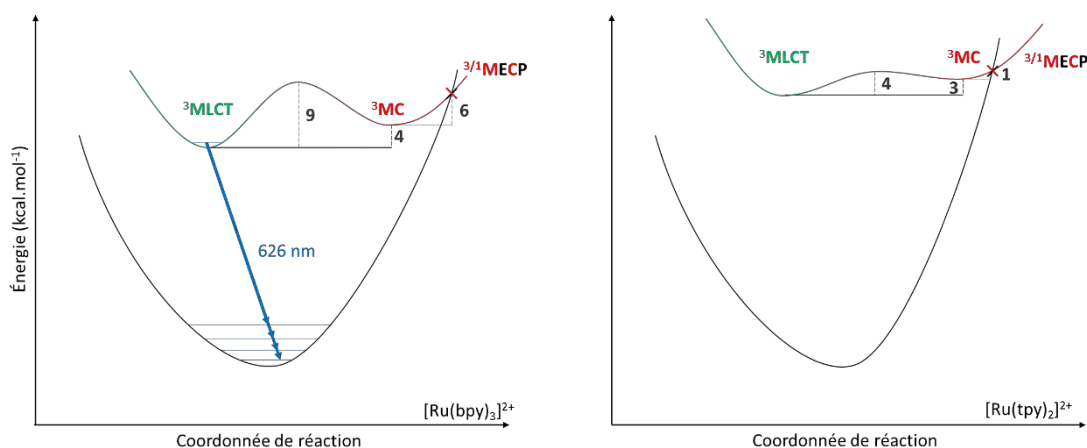


Figure 28 : Représentation schématique des surfaces d'énergie potentielle de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (gauche) et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ (droite)

On peut ainsi comparer les spécificités de la topologie des surfaces d'énergie potentielle triplets les plus basses de ces complexes afin de rationaliser leurs différences en termes de propriétés de luminescence. Dans le cas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, l'état ^3MC est plus difficile à peupler depuis l'état $^3\text{MLCT}$ à cause de la barrière de 9 kcal.mol⁻¹. De plus, le point de croisement $^3/1\text{MECP}$, situé 6 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état ^3MC , rend plus difficile une désactivation non radiative efficace *via* ce croisement, ce qui favorise la désactivation par émission depuis l'état $^3\text{MLCT}$. A contrario, le passage $^3\text{MLCT}$ - ^3MC dans $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ ne nécessite qu'une barrière d'activation de 4 kcal.mol⁻¹ et le point de croisement est très proche du minimum ^3MC , à la fois en géométrie et en structure, facilitant grandement une désactivation non radiative de cet état par croisement avec la surface d'énergie potentielle de l'état fondamental.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la caractérisation des propriétés de luminescence des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$ grâce à l'optimisation des états excités, l'utilisation des VRES, de la méthode Nudged Elastic Band et de l'optimisation de MECP. Nous avons ainsi pu reproduire avec précision le spectre d'émission de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à température ambiante et calculer les barrières des conversions $^3\text{MLCT}$ - ^3MC pour les deux complexes en très bon accord avec les valeurs estimées expérimentalement. Nous avons également pu montrer que la description de la désactivation non radiative dans ces complexes nécessitait la localisation du point de croisement entre les surfaces d'énergie potentielle singulet et triplet et sa position relative par rapport au minimum ^3MC . Pour $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, ce dernier est plus facilement accessible que dans $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, avec un MECP très proche en énergie et en géométrie. Nous avons ainsi pu justifier la différence de propriétés d'émission entre les deux complexes mais il a été nécessaire de dépasser le diagramme de Perrin-Jablonski pour caractériser tous les événements cruciaux se produisant sur la surface d'énergie potentielle triplet. La recherche de chemins d'énergie minimum par la méthode NEB et celle de points de croisement se sont révélées pour cela nécessaires et ont donc été massivement utilisées pour étudier les propriétés photochimiques du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, présentées dans la suite du manuscrit.

Bibliographie

- (1) Harrigan, R. W.; Hager, G. D.; Crosby, G. A. Evidence for Multiple-State Emission from Ruthenium(II) Complexes. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *21* (3), 487–490.
- (2) Damrauer, N. H. Femtosecond Dynamics of Excited-State Evolution in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. *Science* **1997**, *275* (5296), 54–57.
- (3) Henry, W.; Coates, C. G.; Brady, C.; Ronayne, K. L.; Matousek, P.; Towrie, M.; Botchway, S. W.; Parker, A. W.; Vos, J. G.; Browne, W. R.; et al. The Early Picosecond Photophysics of Ru(II) Polypyridyl Complexes: A Tale of Two Timescales. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (20), 4537–4544.
- (4) Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; von Zelewsky, A. Characterization of the Excited State Properties of Some New Photosensitizers of the Ruthenium (Polypyridine) Family. *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64* (7), 2175–2182.
- (5) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 85–277.
- (6) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. Photochemistry of $\text{Ru}(\text{Bpy})_3^{2+}$. Solvent Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583–5590.
- (7) Amini, A.; Harriman, A.; Mayeux, A. The Triplet Excited State of Ruthenium(II) Bis(2,2':6',2''-Terpyridine): Comparison between Experiment and Theory. *Phys Chem Chem Phys* **2004**, *6* (6), 1157–1164.
- (8) Soupart, A.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L. DFT Rationalization of the Room-Temperature Luminescence Properties of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$: $^3\text{MLCT}$ – ^3MC Minimum Energy Path from NEB Calculations and Emission Spectra from VRES Calculations. *Theor. Chem. Acc.* **2018**, *137* (3), 37.
- (9) Jones, R. O. Density Functional Theory: Its Origins, Rise to Prominence, and Future. *Rev. Mod. Phys.* **2015**, *87* (3), 897–923.
- (10) Neese, F. The ORCA Program System. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (1), 73–78.
- (11) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (12) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (13) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, *58* (8), 1200–1211.
- (14) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623–11627.
- (15) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (4), 2571–2577.
- (16) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (18), 3297–3305.
- (17) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (7), 1456–1465.
- (18) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.
- (19) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (18), 6378–6396.

- (20) Alary, F.; Heully, J.-L.; Bijeire, L.; Vicendo, P. Is the $^3\text{MLCT}$ the Only Photoreactive State of Polypyridyl Complexes? *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (8), 3154–3165.
- (21) Rillema, D. P.; Woods, C.; Levy, H. A. Comparison of the Crystal Structures of Tris Heterocyclic Ligand Complexes of Ruthenium(II). *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2935–2938.
- (22) Gawelda, W.; Johnson, M.; de Groot, F. M. F.; Abela, R.; Bressler, C.; Chergui, M. Electronic and Molecular Structure of Photoexcited $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ Probed by Picosecond X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (15), 5001–5009.
- (23) Kozłowska, M.; Rodziewicz, P.; Brus, D. M.; Breczko, J.; Brzezinski, K. Bis(2,2':6',2''-Terpyridine)Ruthenium(II) Bis(Perchlorate) Hemihydrate. *Acta Crystallogr. Sect. E* **2012**, *68* (11), m1414–m1415.
- (24) Petrenko, T.; Neese, F. Analysis and Prediction of Absorption Band Shapes, Fluorescence Band Shapes, Resonance Raman Intensities, and Excitation Profiles Using the Time-Dependent Theory of Electronic Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (16), 164319.
- (25) Chen, P.; Meyer, T. J. Medium Effects on Charge Transfer in Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (4), 1439–1478.
- (26) Breivogel, A.; Meister, M.; Förster, C.; Laquai, F.; Heinze, K. Excited State Tuning of Bis(Tridentate) Ruthenium(II) Polypyridine Chromophores by Push-Pull Effects and Bite Angle Optimization: A Comprehensive Experimental and Theoretical Study. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19* (41), 13745–13760.
- (27) Sun, Q.; Dereka, B.; Vauthey, E.; Lawson Daku, L. M.; Hauser, A. Ultrafast Transient IR Spectroscopy and DFT Calculations of Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (1), 223–230.
- (28) Österman, T.; Abrahamsson, M.; Becker, H.-C.; Hammarström, L.; Persson, P. Influence of Triplet State Multidimensionality on Excited State Lifetimes of Bis-Tridentate Ru(II) Complexes: A Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (3), 1041–1050.
- (29) Jonsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions. In *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*; World Scientific; B.J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker, 1998; pp 385–404.
- (30) Henkelman, G.; Jóhannesson, G.; Jónsson, H. Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. In *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry*; Schwartz, S. D., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2002; Vol. 5, pp 269–302.
- (31) Liotard, D. A. Algorithmic Tools in the Study of Semiempirical Potential Surfaces. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44* (5), 723–741.
- (32) Liotard, D.; Penot, J.-P. Critical Paths and Passes: Application to Quantum Chemistry. In *Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena*; Della Dora, J., Demongeot, J., Lacolle, B., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1981; Vol. 9, pp 213–221.
- (33) E, W.; Ren, W.; Vanden-Eijnden, E. String Method for the Study of Rare Events. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (5), 052301.
- (34) Henkelman, G.; Jónsson, H. Improved Tangent Estimate in the Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths and Saddle Points. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113* (22), 9978–9985.
- (35) Kresse, G.; Hafner, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B* **1993**, *47* (1), 558–561.
- (36) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6* (1), 15–50.
- (37) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (16), 11169–11186.
- (38) Valiev, M.; Bylaska, E. J.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Van Dam, H. J. J.; Wang, D.; Nieplocha, J.; Apra, E.; Windus, T. L.; et al. NWChem: A Comprehensive and Scalable Open-Source Solution for Large Scale Molecular Simulations. *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181* (9), 1477–1489.

- (39) Herbol, H. C.; Stevenson, J.; Clancy, P. Computational Implementation of Nudged Elastic Band, Rigid Rotation, and Corresponding Force Optimization. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13* (7), 3250–3259.
- (40) Smidstrup, S.; Pedersen, A.; Stokbro, K.; Jónsson, H. Improved Initial Guess for Minimum Energy Path Calculations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (21), 214106.
- (41) Harvey, J. N.; Aschi, M.; Schwarz, H.; Koch, W. The Singlet and Triplet States of Phenyl Cation. A Hybrid Approach for Locating Minimum Energy Crossing Points between Non-Interacting Potential Energy Surfaces. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99* (2), 95–99.
- (42) Harvey, J. Understanding the Reactivity of Transition Metal Complexes Involving Multiple Spin States. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238–239*, 347–361.
- (43) Poli, R.; Harvey, J. N. Spin Forbidden Chemical Reactions of Transition Metal Compounds. New Ideas and New Computational Challenges. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32* (1), 1–8.
- (44) Heully, J.-L.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M. Spin-Orbit Effects on the Photophysical Properties of Ru(bpy)₃²⁺. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (18), 184308.
- (45) Kreitner, C.; Heinze, K. Excited State Decay of Cyclometalated Polypyridine Ruthenium Complexes: Insight from Theory and Experiment. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (35), 13631–13647.

Chapitre 2 : Étude des états triplets de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et caractérisation de deux nouveaux états ^3MC

Introduction

Nous avons étudié dans le premier chapitre les propriétés photophysiques de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mettant en jeu principalement les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC , mais ce type de complexe peut également présenter des propriétés de photoréactivité. En effet, si $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est réputé pour être un complexe photostable, il a néanmoins été observé des phénomènes de photodégradation dans ce complexe.¹⁻⁶ R.J Watts,⁶ notamment, les a étudiés spécifiquement en irradiant pendant une heure une solution de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ à 95°C en présence d'anions (Cl^- , SCN^-) ou de solvants (H_2O , MeCN) coordinants en suivant l'absorption et l'émission des espèces en solution au cours du temps. Ce type de conditions opératoires conduit à la formation de photoproduits du type $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{X})_2]^{2+}$ (avec $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou H_2O) en quantité suffisamment importante pour qu'ils soient caractérisés. Il est donc important d'étudier ces propriétés de photoréactivité et d'en comprendre l'origine et les mécanismes afin d'éviter ou de limiter leur réalisation dans des systèmes dont on désire exploiter les propriétés photophysiques (émission,⁷⁻⁹ transfert d'énergie ou d'électron,¹⁰ etc...). Mais il peut être également intéressant de moduler et d'exalter ces propriétés photochimiques en vue d'applications, par exemple, d'intérêt biologique avec la photo-libération d'un ligand pour le traitement ciblé de tumeurs cancéreuses par chimiothérapie photoactivée (PACT),^{11,12} ou pour le stockage d'information¹³⁻¹⁵ grâce à la synthèse de photochromes inorganiques, tels que $[\text{Ru}(\text{py})_4(\text{Cl})(\text{NO})]^+$,¹⁶⁻¹⁸

Dans le cas de complexes polypyridyles de ruthénium, ces phénomènes de photodégradation sont attribués à l'état ^3MC ,^{2,4} l'occupation d'une orbitale antiliante « e_g^* like » dans l'état ^3MC conduisant à une structure présentant de fortes élongations métal-ligand, favorisant par la suite une décoordination du ou des ligands concernés. La caractérisation théorique de l'état ^3MC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a permis de proposer pour la première fois une géométrie pour cet état où deux liaisons Ru-N en *trans* l'une de l'autre sont fortement allongées,¹⁹ repoussant deux fragments pyridines appartenant à deux ligands différents. Cependant, on peut imaginer que la perte photo-induite d'un ligand observée expérimentalement pourrait être due à un autre état ^3MC , permettant la décoordination ciblée de deux fragments pyridines du *même* ligand. C'est cette réflexion qui a conduit à la recherche et à la découverte de nouveaux types d'états ^3MC photoréactifs sur des complexes polypyridyles de ruthénium, facilitant dans un cas la perte d'un

ligand monodente ou dans un autre celle d'un ligand bidente et que nous allons maintenant détailler.

Dans la cadre de la thèse d'Adrien Göttle, une collaboration avec Sylvestre Bonnet a permis la découverte d'un état ^3MC permettant la décooordination d'un ligand monodente soufré dans des complexes $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{Hmte})]^{2+}$.²⁰ Cette étude présente l'effet de la nature du ligand bidente polypyridine $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ sur le rendement quantique d'une réaction de photosubstitution d'un ligand méthylthioéthanol (noté Hmte) par une molécule d'eau (Figure 29). Il est important d'étudier cette photosubstitution car le photoproduit $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ obtenu présente une activité biologique en thérapie PACT.

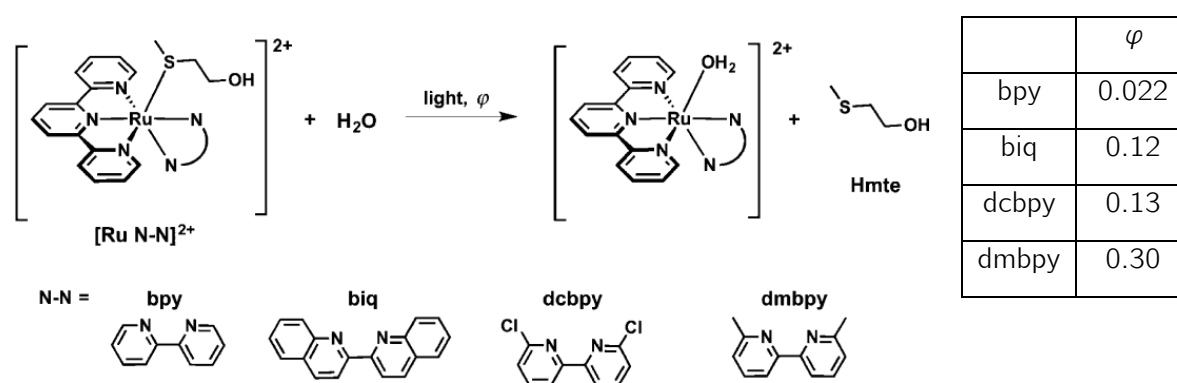


Figure 29 : Schéma réactionnel pour la photosubstitution du ligand Hmte (méthylthioéthanol), avec bpy = 2,2'-bipyridine, biq = 2,2'-biquinoline, dcbpy = 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine et dmbpy = 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine. Le rendement quantique de photosubstitution ϕ pour chaque ligand est indiqué à droite

Le but était d'expliquer comment la présence ou non sur le ligand bidente de groupements induisant une gêne stérique modifie drastiquement le rendement quantique de photosubstitution, de très faible ($\phi = 0.022$ pour $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{bpy}$) à élevé ($\phi = 0.30$ pour $\text{N}^{\wedge}\text{N} = \text{dmbpy}$). La photoréactivité de ces complexes étant attribuée à la présence d'états ^3MC accessibles, cette étude s'est focalisée sur la localisation et la caractérisation de ces derniers. Il a pu être observé qu'il n'existait pour le complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{Hmte})]^{2+}$ qu'un seul type de minimum ^3MC , nommé $^3\text{MC}_{\text{hexa}}$, qui présentait une élévation modérée Ru-S vis-à-vis de l'état fondamental ($2.37 \text{ \AA} \rightarrow 3.08 \text{ \AA}$). Mais l'ajout de substituants sur le ligand bpy a permis l'obtention d'un nouveau type d'état ^3MC où l'élévation Ru-S est beaucoup plus importante ($2.38 \text{ \AA} \rightarrow 3.81 \text{ \AA}$ à 3.92 \AA) qui facilite la décooordination de la molécule de Hmte. Du fait de la nature quasi-pentacoordinée de ce nouveau type d'état ^3MC , il a été nommé $^3\text{MC}_{\text{penta}}$. Pour le complexe comportant un ligand dmbpy, seul ce minimum $^3\text{MC}_{\text{penta}}$ a pu être optimisé.

Afin de lier les observations expérimentales et les calculs théoriques, cette étude a proposé que les états $^3\text{MC}_{\text{hexa}}$ et $^3\text{MC}_{\text{penta}}$ jouent chacun un rôle bien distinct : l'état $^3\text{MC}_{\text{hexa}}$ permet une désactivation non radiative vers l'état fondamental *via* un point de croisement MECP proche tandis l'état $^3\text{MC}_{\text{penta}}$ permet la décooordination du ligand Hmte et la formation de photoproduits. Le faible rendement quantique pour $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{Hmte})]^{2+}$ est ainsi expliqué par l'absence d'état $^3\text{MC}_{\text{penta}}$ (Figure 30, encadré (a)). L'utilisation de ligand biq et dcbpy (Figure 30, encadré (b)) révèle des états $^3\text{MC}_{\text{penta}}$ accessibles depuis des états $^3\text{MC}_{\text{hexa}}$, avec une très faible barrière entre ces états (entre 1 et 3 kcal.mol⁻¹). Le processus de désactivation non radiative *via* le MECP est en compétition avec la photosubstitution du ligand Hmte, ce qui explique des rendements quantiques intermédiaires : $\Phi = 0.12$ et 0.13 pour ces ligands N[^]N. Pour le ligand dmbpy (Figure 30, encadré (c)), aucun état $^3\text{MC}_{\text{hexa}}$ n'a pu être caractérisé et l'état $^3\text{MC}_{\text{penta}}$ est accessible depuis l'état $^3\text{MLCT}$, avec une barrière de 5 kcal.mol⁻¹, la photosubstitution dans ce complexe est donc bien plus efficace que dans tous les autres.

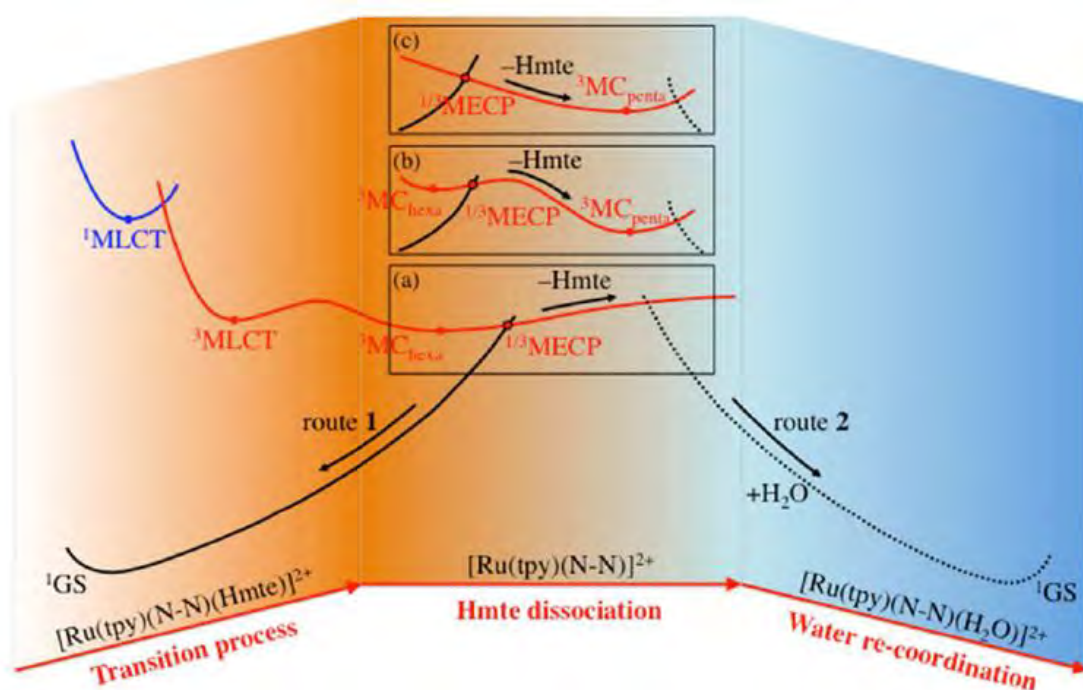


Figure 30 : Représentation schématique des profils d'énergie pour les différents complexes : (a) bpy, (b) biq et dcbpy, (c) dmbpy

Concernant la perte photoinduite de ligand bidente, de récentes études ont été réalisées par le professeur Paul I. P. Elliott de l'université de Huddersfield sur une série de complexes de type $[Ru(N^{\wedge}N)(btz)_2]^{2+}$ ($btz = 1,1'$ -dibenzyl-4,4'-bi-1,2,3-triazolyl) (Figure 31).²¹⁻²³

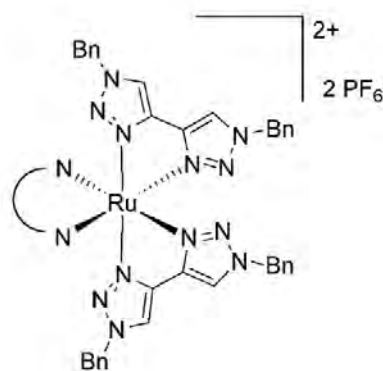


Figure 31 : Structure de $[Ru(N^{\wedge}N)(btz)_2]^{2+}$

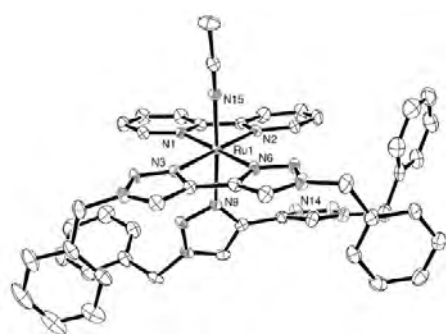


Figure 32 : Structure ORTEP pour $trans-[Ru(bpy)(\kappa^2-btz)(\kappa^1-btz)(NCMe)]^{2+}$

Leur photoréactivité a été sondée par spectroscopie UV-visible et RMN en irradiant pendant plusieurs minutes des solutions d'acétonitrile de ces complexes. Ces études ont permis pour la première fois d'isoler et de caractériser par diffraction aux rayons X un photoproduit intermédiaire $trans-[Ru(bpy)(\kappa^2-btz)(\kappa^1-btz)(NCMe)]^{2+}$ (Figure 32).

La notation κ^2 indiquant un ligand bidente et κ^1 un ligand monodente, ce photoproduit représente donc un intermédiaire avant la décooordination totale du ligand κ^1 et la coordination d'un second ligand monodente (Figure 33)²³ pour former un photoproduit *trans* substitué, alors que les photoproduits majoritaires dans ce type de complexes sont usuellement *cis*. Ce type de photoproduit intermédiaire a pu être caractérisé expérimentalement par spectroscopie d'absorption et d'émission avec différents ligands, il semble donc généralisable à d'autres complexes de ruthénium.

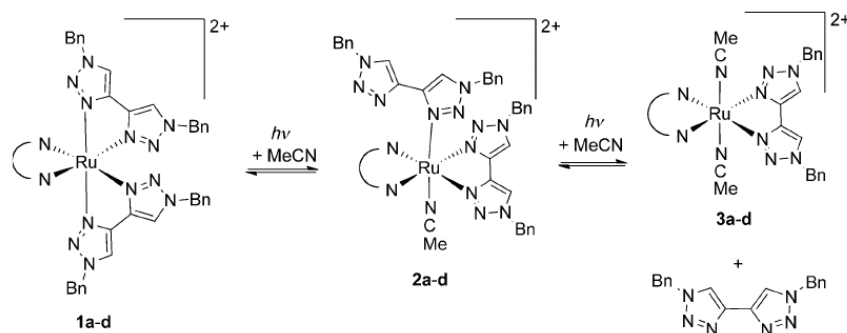


Figure 33 : Schéma réactionnel pour la photosubstitution séquentielle d'un ligand btz par deux molécules d'acétonitrile²²

Une étude théorique de ces systèmes, réalisée par I. Dixon, J.-L. Heully, F. Alary et P. I. P. Elliott,²⁴ a proposé un mécanisme pour expliquer cette réactivité en identifiant de nouveaux états ^3MC photoréactifs au sein de ces complexes. Parmi ces nouveaux états, les premiers impliqués dans le mécanisme sont nommés MC(F) (Figure 34), pour « flattened MC », car ils présentent une structure aplatie où l'angle entre les plans moyens de deux ligands bidentes augmente, jusqu'à 136° , et où les distances métal-ligand vers le troisième s'allongent. Ces déformations de la sphère de coordination créent ainsi un quadrant propice à l'approche d'une molécule de solvant qui se coordonnera par la suite pour former le photoproduit.

Ces états MC(F) sont importants car ils conduisent à un autre type d'états ^3MC , nommés MC(P) (Figure 34) pour souligner la nature pentacoordinée de ces états. Dans ces états, le quadrant observé dans les MC(F) s'ouvre encore davantage, jusqu'à environ 170° , et le ligand btz repoussé devient quasiment monodente. L'approche d'une molécule de solvant est donc encore plus facilitée ici, et il a été proposé que la coordination puisse se faire ensuite sur un état singulet GS(P) à 16 électrons peuplé à partir de ces MC(P) via un point de croisement MECP(P), très proches des états MC(P).

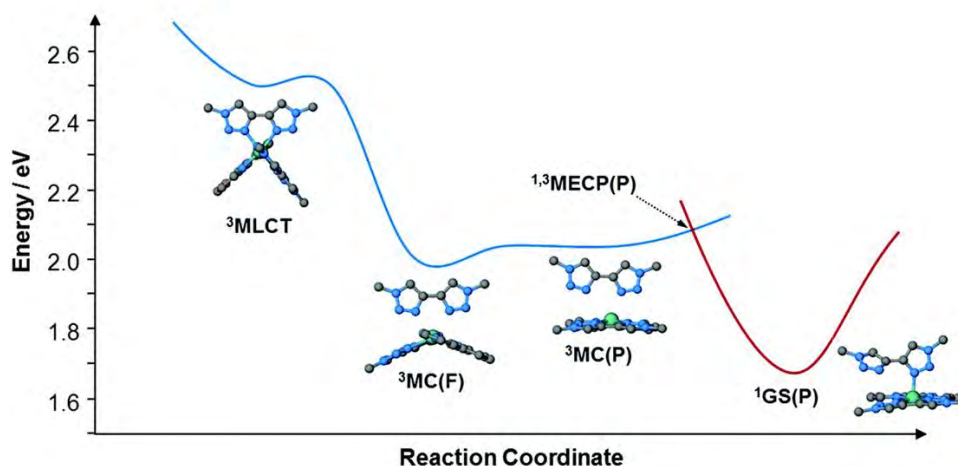


Figure 34 : Représentation schématique de la surface d'énergie potentielle représentant l'évolution du complexe vers l'intermédiaire réactionnel pentacoordiné²⁴

Ces deux études ont mis en évidence l'existence de deux types d'états ^3MC successifs : le premier, hexacoordiné, n'est pas réactif, alors que le second, pentacoordiné, a permis d'expliquer la photoréactivité dans deux types de complexes différents. Il serait donc intéressant de déterminer si de tels états pentacoordinés existent pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et s'ils pourraient intervenir dans la photoréactivité de celui-ci, à savoir la formation du photoproduit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_2]^{2+}$ (*cis* ou *trans*,

avec L = solvant, Figure 35) via un intermédiaire $[\text{Ru}(\kappa^2\text{-bpy})_2(\kappa^1\text{-bpy})(\text{solvant})]^{2+}$ tel que proposé il y a presque quarante ans par R.J. Watts,⁶ T.J Meyer⁵ et plus récemment par N. Sutin.⁴

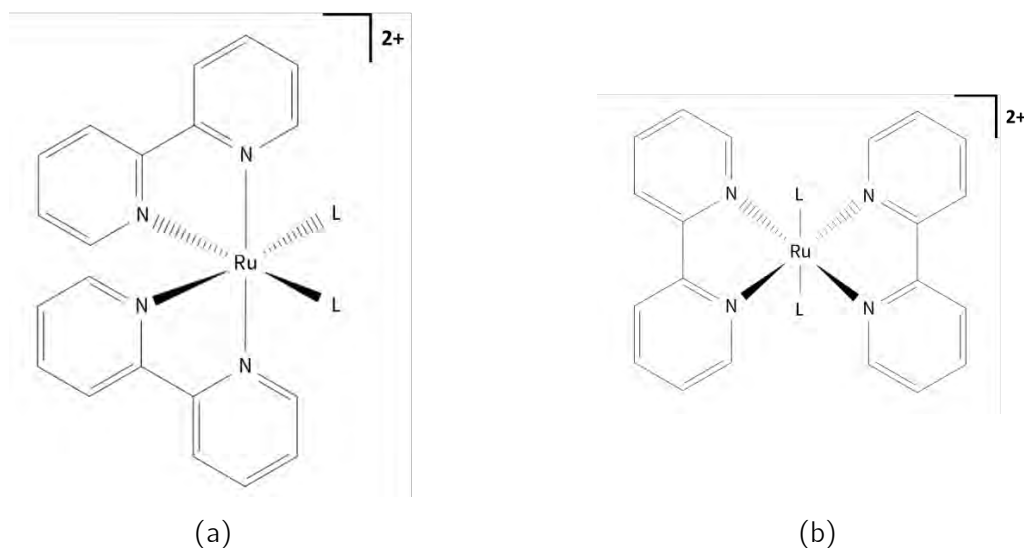


Figure 35 : Représentation des photoproduits (a) cis et (b) trans pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})_2]^{2+}$

La première partie de ce chapitre est consacrée à la recherche et à la description des nouveaux états triplets de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, puis sera présentée la caractérisation de ces états par l'analyse Natural Bond Orbital (NBO) ainsi que l'étude des conversions entre les états triplets de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Afin de déterminer s'il est possible d'observer les états ^3MC par différentes méthodes de spectroscopie (Absorption UV-visible, XAS, IR) nous présenterons dans la dernière partie les spectres simulés des états triplets de ce complexe pour ces spectroscopies et nous les comparerons aux données expérimentales disponibles dans la bibliographie.

I. Caractéristiques des nouveaux états triplets du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC ayant été présentés dans le chapitre précédent, leurs caractéristiques ne seront pas rappelées dans cette partie. Cependant, il est important de noter qu'à partir de maintenant, l'état ^3MC décrit dans le Chapitre 1 pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sera désormais nommé « $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ » car il a été le premier état ^3MC , et le seul jusqu'ici, à être caractérisé pour ce complexe.

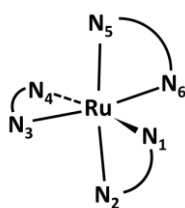


Figure 36 : Numérotation des atomes d'azote utilisée pour les différents états

Avant de présenter les différents états étudiés, on instaure une numérotation unique pour les six atomes d'azote afin de faciliter la discussion. Cette numérotation est montrée en Figure 36. De plus, on désignera les différents ligands bpy grâce à la numérotation des atomes d'azote qu'ils contiennent : bpy 1-2, bpy 3-4 et bpy 5-6.

1. État ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$

a. Obtention de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$

Le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est, au même titre que le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{btz})_2]^{2+}$, un complexe tris-bidente, nous nous sommes donc appuyés sur les travaux réalisés avec P. Elliott pour rechercher de nouveaux états ${}^3\text{MC}$. Pour cela, nous avons modifié la structure du minimum de l'état fondamental de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pour reproduire les paramètres géométriques des états ${}^3\text{MC}(\text{F})$ d'Elliott : les liaisons Ru-N₅ et Ru-N₆ ont été allongées à 2.50 Å et l'angle entre les ligands bpy a été augmenté à une valeur d'environ 140°. L'optimisation de cette géométrie avec une multiplicité triplet a conduit à la structure montrée en Figure 37, qui est un minimum et qui présente de fortes similitudes avec les états MC(F).²⁵ Nous n'avons pas obtenu d'état possédant une structure de type MC(P), les ligands bpy empêchant une ouverture plus importante de l'angle entre les ligands du fait de la présence d'atomes d'hydrogène en α .

Cet état, analogue aux états MC(F), est celui proposé pour permettre la formation de photoproduits *trans* (Figure 35b), on le nommera donc ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$.

b. Caractéristiques géométriques et orbitales de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$

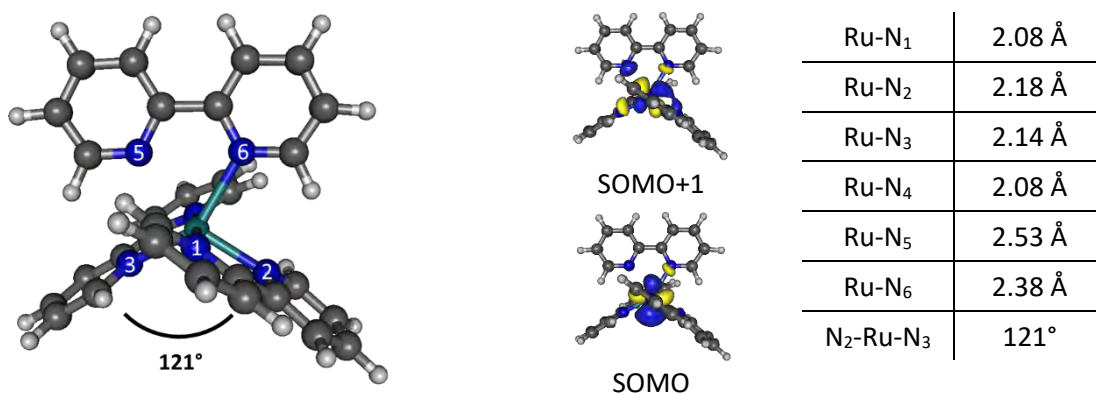


Figure 37 : Structure, orbitales simplement occupées (SOMO) et paramètres géométriques importants de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$

La nature ^3MC de cet état est vérifiée grâce à la densité de spin de Mulliken sur l'atome de ruthénium : on trouve 1.75 électrons sur le métal. On le confirme en visualisant les orbitales simplement occupées (Figure 37) : la SOMO correspond à une orbitale $d\pi$ non liante dans le plan de la bpy 5-6, alors que la SOMO+1 correspond à une orbitale $d\sigma^*$ antiliante métal-ligand. Cette dernière, également dans le plan de la bpy 5-6, présente deux lobes importants vers les atomes 5 et 6, et deux lobes moindres vers les atomes 2 et 3. Cela est cohérent avec les distances Ru-N mesurées, les distances Ru-N₅ et Ru-N₆ étant fortement allongées par rapport à l'état fondamental : respectivement 2.53 Å et 2.38 Å. Ces élongations sont comparables à celles observées sur l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ mais elles sont ici localisées sur une même bpy. Les distances en *trans* de Ru-N₅ et Ru-N₆ sont également allongées, mais de manière moins importante : 2.18 Å pour Ru-N₂ et 2.14 Å pour Ru-N₃. L'élongation est plus faible pour ces distances car on observe également dans cet état l'ouverture d'un quadrant de 121° entre les bpy 1-2 et 3-4, ce qui diminue le recouvrement antiliant entre le métal et ces ligands.

Dans les complexes étudiés avec Paul Elliott, les deux distances Ru-N impliquant le ligand bidente repoussé varient entre 2.39 et 2.52 Å et l'angle entre les deux autres ligands varie entre 124.5° et 136.1°. Nous observons des distances similaires mais un angle légèrement inférieur : 121°, cela s'explique par la gêne stérique provoquée par la présence des atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone en α des atomes d'azote. Ce nouvel état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ est situé 6 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie que l'état $^3\text{MLCT}$ le plus bas et seulement 2 kcal.mol⁻¹ plus haut que l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$, ce qui signifierait qu'il pourrait être facilement accessible depuis ce dernier. Nous présenterons plus tard l'étude des conversions entre ces états.

c. Point de croisement $^3/1\text{MECP}_{\text{trans}}$

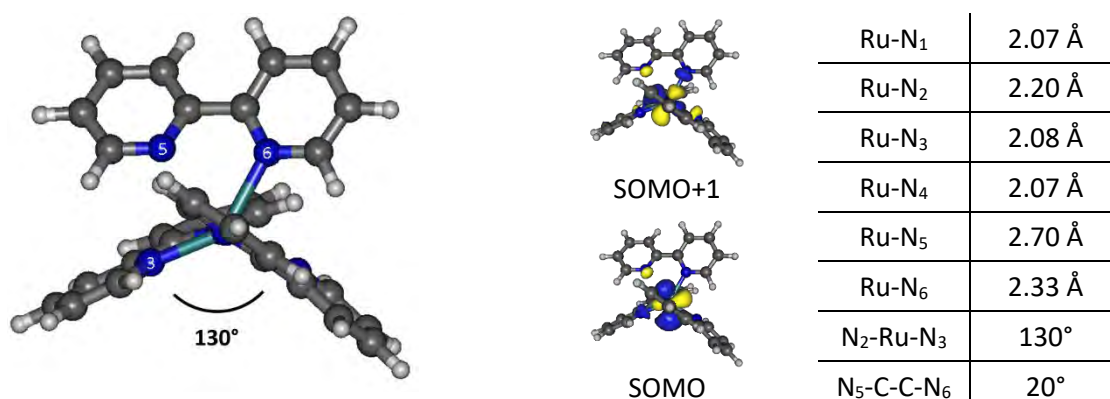


Figure 38 : Structure, orbitales simplement occupées (SOMO) et paramètres géométriques importants de $^3/1\text{MECP}_{\text{trans}}$

Comme nous l'avons fait pour l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$, on optimise également un point de croisement singulet-triplet à partir de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$. On obtient un point de croisement, que l'on nommera $^{3/1}\text{MECP}_{\text{trans}}$, dont l'énergie et la structure sont très proches de celles de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, avec une population de spin sur le métal qui vaut 1.76. Il est situé seulement 1 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ et on peut observer le même type d'élongation que sur ce dernier : les liaisons Ru-N₅ et Ru-N₆ mesurent respectivement 2.70 et 2.33 Å et l'angle entre les ligands bpy 1-2 et 3-4 est de 130°. On note également, conjointement à la forte élongation de la liaison Ru-N₅, une rupture de la planéité de la bpy 5-6 avec l'apparition d'un angle dièdre entre les fragments pyridine d'environ 20°. On observe des orbitales SOMO de même nature que celles de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, ce qui illustre la parenté entre cet état et le point de croisement $^{3/1}\text{MECP}_{\text{trans}}$.

Il est intéressant de noter que ce point de croisement est situé 3 kcal.mol⁻¹ plus bas en énergie que celui associé à l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$. Une recherche de point de croisement à partir de l'état fondamental conduit donc à l'obtention du $^{3/1}\text{MECP}_{\text{trans}}$, puis une optimisation d'un état triplet à partir de ce MECP nous permet de retrouver l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$.

2. État $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$

Nous avons identifié un nouvel état ^3MC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, pouvant mener à la formation du photoproduit *trans*. Or, la photoréactivité observée expérimentalement pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ conduit majoritairement à la formation de photoproduits *cis* (Figure 35a) et non *trans*, il faudrait donc chercher un état ^3MC plus propice à l'obtention du produit *cis*. De la même façon que l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ présentait l'ouverture d'un quadrant entre les bpy 1-2 et 3-4 pour permettre l'approche du solvant en *trans* du ligand partant, on peut imaginer un état où ce quadrant se situerait en *cis* du ligand bpy partant. Et en effet, un tel état, montré en Figure 39, a été obtenu et sera nommé $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$. L'obtention de cet état étant directement issue de l'étude mécanistique proposée dans le chapitre suivant, elle sera détaillée dans ce dernier.

a. Caractéristiques géométriques et orbitales de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$

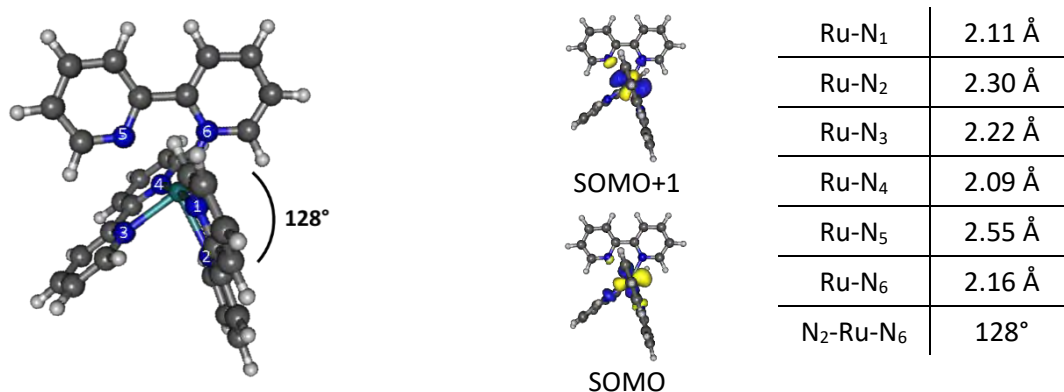


Figure 39 : Structure, orbitales simplement occupées (SOMO) et paramètres géométriques importants de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$

On vérifie que cet état est bien de nature ${}^3\text{MC}$ grâce à la population de spin de Mulliken sur l'atome de ruthénium (1.84) et en inspectant les orbitales SOMO. L'orbitale SOMO est une orbitale $d\pi$ dans le plan de la bpy 5-6 et l'orbitale SOMO+1 est une orbitale antiliante $d\sigma^*$, dans ce même plan. On remarque que ces orbitales sont de même nature que celles observées précédemment dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$: ce dernier et l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ sont donc deux conformères. On peut également noter que l'orbitale $d\pi$, habituellement non liante, présente ici un caractère antiliant entre le métal et les atomes N₂ et N₃, ce qui se voit également sur la longueur de ces liaisons : Ru-N₂, 2.30 Å et Ru-N₃, 2.22 Å. L'orbitale SOMO+1 présente quant à elle un fort caractère antiliant vers l'atome N₅, pour une distance associée à 2.55 Å, et un caractère antiliant moindre vers l'atome N₆, pour une liaison de 2.16 Å. Enfin on observe un angle N₂-Ru-N₆ de 128°, c'est à dire un quadrant pouvant représenter une voie d'approche potentielle pour le solvant similaire au quadrant observé dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$.

Les états ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ sont quasi-dégénérés, l'isomère *cis* étant seulement 1 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie que le *trans*, soit 3 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$.

b. Point de croisement $^3/1\text{MECP}_{\text{cis}}$

On optimise un point de croisement singulet-triplet à partir de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ et on obtient la structure montrée en Figure 40, que l'on nomme $^3/1\text{MECP}_{\text{cis}}$, avec une population de spin sur le métal qui vaut 1.81. Dans ce point de croisement, l'angle du quadrant ouvert a augmenté à 140° . Les deux orbitales SOMO sont les mêmes que dans l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$, mais du fait de l'augmentation de l'angle $\text{N}_2\text{-Ru-N}_6$, l'orbitale SOMO n'a plus qu'un faible caractère antiliant vers les atomes N_5 et N_6 , alors que l'orbitale SOMO+1 est directement orientée vers les atomes N_2 , N_3 et N_5 . Par rapport à l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$, la longueur de la liaison Ru-N_3 a augmenté alors que celle de la liaison Ru-N_2 a diminué. Les autres distances n'ont que peu varié. Ce point de croisement est dégénéré en énergie avec son minimum associé, il sera donc facilement accessible si ce dernier est peuplé.

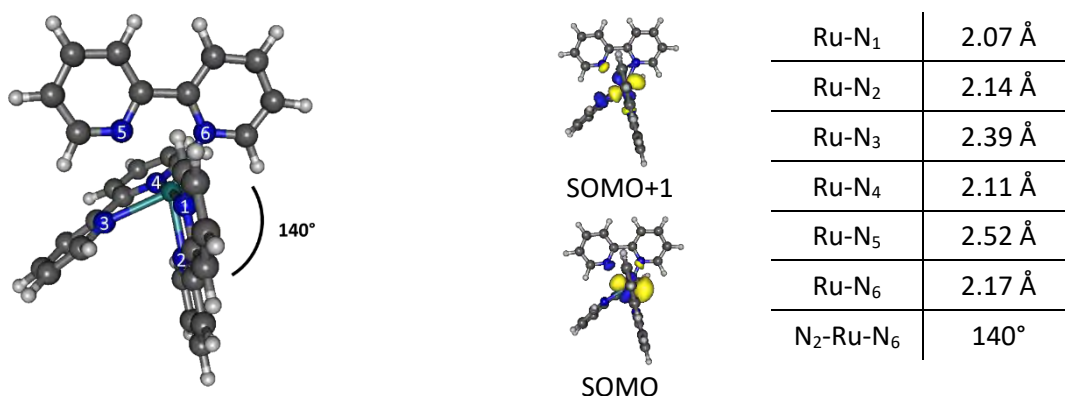


Figure 40 : Structure, orbitales simplement occupées (SOMO) et paramètres géométriques importants de $^3/1\text{MECP}_{\text{cis}}$

II. Analyse Natural Bond Orbital (NBO)

Pour compléter la description de la structure électronique et des liaisons métal-ligand de ces différents états triplets, nous avons effectué une analyse NBO^{26,27} pour chacun de ces états, en analysant également l'état fondamental comme référence. L'analyse NBO permet de construire des structures de Lewis à partir d'une densité électronique, elle représente donc un outil très utile pour comparer des molécules d'une même famille ou, dans notre cas, différents états électroniques d'une même molécule. Cette analyse permet également de calculer l'indice de liaison de Wiberg (WBI) entre toutes les paires d'atomes, ce qui représente un outil pour la description de la sphère de coordination de complexes de métaux de transition. Enfin, nous avons réalisé l'analyse perturbative au second ordre des interactions donneur-accepteur entre orbitales NBO, ce qui permet de calculer l'énergie de stabilisation, notée E2, correspondant à la délocalisation de la

densité électronique d'une orbitale NBO occupée vers une orbitale NBO vacante. Cette énergie permet d'évaluer la donation et la rétrodonation au sein des complexes.

Dans le formalisme des orbitales NBO, la structure de Lewis des molécules est décrite par des orbitales nommées Lone Pair (LP), qui représentent les doublets non liants, et par des orbitales nommées Bonding (BD), qui représentent les liaisons ; on ne considérera pas ici les orbitales de cœur. La délocalisation au sein de la molécule est décrite par des orbitales nommées Lone Vacant (LV), Antibonding (BD*) et Rydberg (RY).

Dans cette partie, on s'intéressera non pas à la description d'une structure de Lewis pour les états étudiés mais principalement à la description des interactions métal-ligand.

1. État fondamental GS

L'analyse NBO décrit les liaisons datives comme un jeu d'orbitales localisées sur les atomes d'azote (6 LP occupées), correspondant aux doublets non liants de ces atomes. On identifie également le bloc d du ruthénium contenant 5 orbitales (3 LP occupées et 2 LV vacantes), montrées en Figure 41, et on peut aisément reconnaître les trois orbitales $d\pi$ occupées et les deux orbitales $d\sigma^*$ vacantes, antiliantes dans la base d'orbitales canoniques mais non liantes dans celle des orbitales NBO.

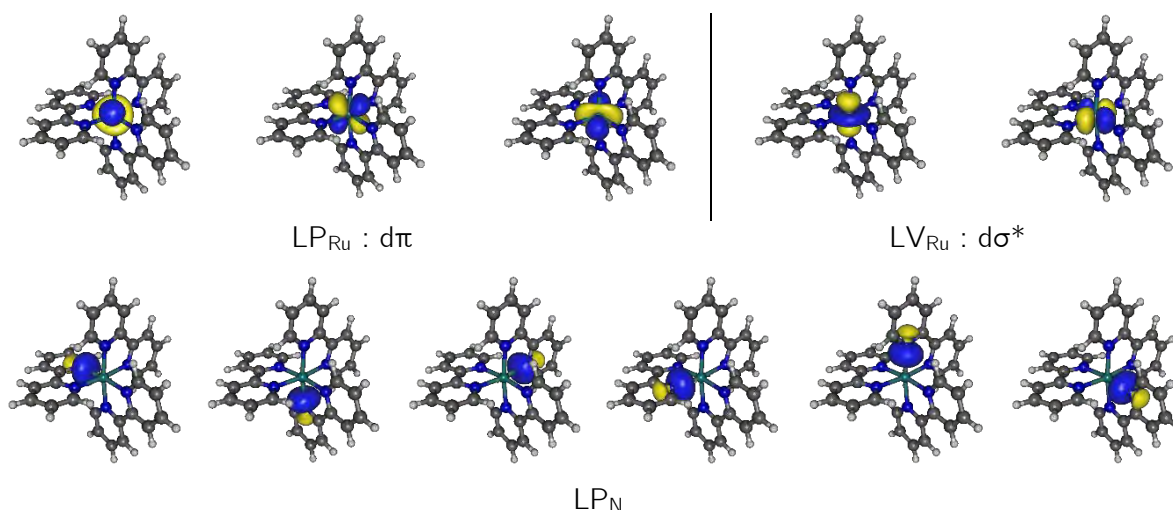


Figure 41 : Orbitales NBO sélectionnées sur l'état fondamental, LP_{Ru} : Lone Pair portées par le ruthénium, LV_{Ru} : Lone Vacant portées par le ruthénium, LP_N : Lone Pair portées par les atomes d'azote

On différenciera chaque ligand bpy, même si les trois ligands bpy sont équivalents dans l'état fondamental et présentent donc des valeurs identiques.

On évalue la donation dans le complexe en sommant l'énergie de stabilisation de toutes les interactions des orbitales occupées des ligands vers les orbitales vacantes du ruthénium. Pour la rétrodonation, on considérera les interactions depuis les orbitales occupées du ruthénium vers les orbitales vacantes des ligands.

Tableau 4 : Énergie de stabilisation dans l'état fondamental

	E2Donation	E2Rétrodonation
bpy 1-2	419	50
bpy 3-4	419	50
bpy 5-6	419	50
Total	1257	150

Pour l'état fondamental (Tableau 4), la contribution à la donation est ici de 419 kcal.mol⁻¹ par ligand et celle pour la rétrodonation est de 50 kcal.mol⁻¹. On utilisera par la suite ces valeurs comme référence.

L'analyse NBO dans les états à couches ouvertes est effectuée séparément sur chacun des jeux de fonction d'onde α et β . Pour chaque état, on rappellera la configuration électronique à l'aide d'un diagramme d'orbitales moléculaires partiel.

2. État ³MLCT

L'analyse NBO sur la fonction d'onde β de l'état ³MLCT a donné des résultats similaires à ceux de l'état fondamental, la seule différence étant qu'une orbitale $d\pi$ est ici vacante, pour un total de deux orbitales LP et trois orbitales LV sur le métal et six orbitales LP sur les atomes d'azote (Figure 42).

Orbitales β

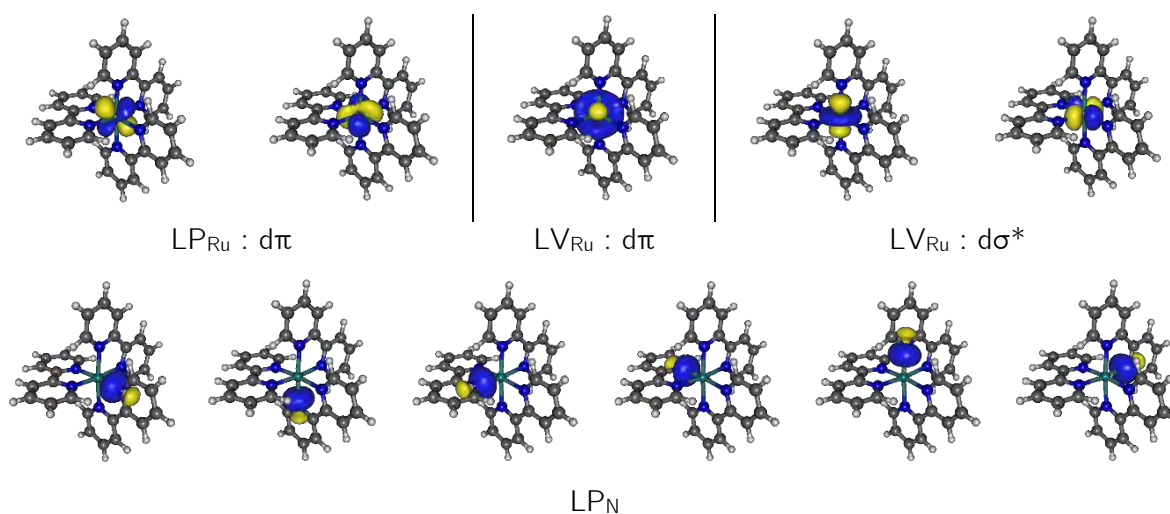


Figure 42 : Orbitales NBO β sélectionnées sur l'état ³MLCT

L'analyse de la fonction d'onde α (Figure 43) a quant à elle révélé de fortes différences avec celle de l'état fondamental, dues à la présence d'un ligand bpy formellement anionique. On note la présence d'une orbitale liante π BD, simplement occupée, localisée sur la liaison C-C intercycle du ligand bpy 3-4, ce qui illustre que cet état est bien l'état MLCT localisé sur une seule bpy. On observe également entre ce ligand et le métal deux orbitales occupées BD Ru-N, localisées à 75% sur l'atome d'azote et 25% sur l'atome de ruthénium, et non plus des orbitales LP_N . Cela est dû l'interaction électrostatique $Ru^{III}\text{-}bpy^-$ plus forte que celle $Ru^{II}\text{-}bpy$, qui provoque également un raccourcissement des liaisons Ru-N concernées d'environ 0.04 Å. En conséquence les deux orbitales $d\sigma^*$ auparavant décrites comme LV sont ici des orbitales BD^* antiliantes avec le ligand bpy anionique, 75% Ru et 25% N.

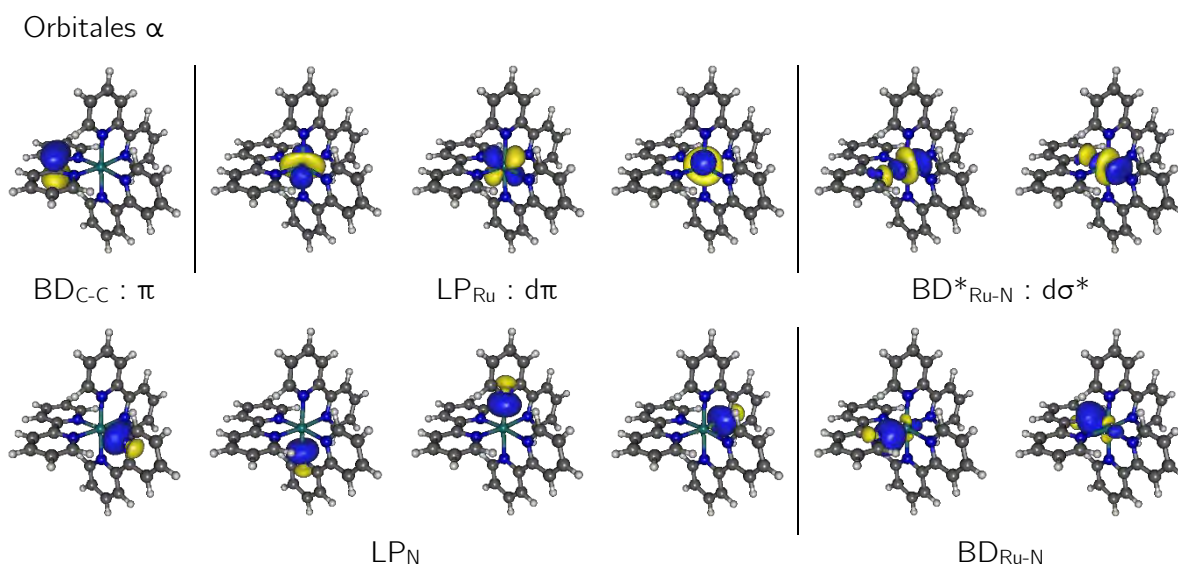


Figure 43 : Orbitales NBO α sélectionnées sur l'état 3MLCT

Tableau 5 : Énergies de stabilisation dans l'état 3MLCT

	E2Donation			E2Rétrodonation		
	α	β	$\alpha+\beta$	α	β	$\alpha+\beta$
bpy 1-2	125	250	375	33	11	44
bpy 3-4	139	332	471	31	12	43
bpy 5-6	123	246	369	33	11	44
Total	387	828	1215	97	34	131

Dans l'état 3MLCT (Tableau 5) le bloc d comporte trois électrons en α et deux en β , ce qui explique une rétrodonation plus forte en α qu'en β . De même, il y a trois orbitales métalliques vacantes en β et deux en α , d'où une contribution à la donation supérieure en β qu'en α .

On note ici que la contribution à la donation de la bpy anionique 3-4, 471 kcal.mol⁻¹, est supérieure de 100 kcal.mol⁻¹ à celle des bpy neutres, ce qui est logique : cette bpy accueillant un électron de

plus que les autres, elle peut donner plus de densité électronique au métal. La contribution à la rétrodonation n'est que très légèrement inférieure à celle observée dans l'état fondamental, malgré un ruthénium formellement Ru^{III} dans l'état ³MLCT, et de manière assez surprenante égale vers tous les ligands bpy, neutres ou anionique.

3. État ³MC_{classique}

Dans l'état ³MC_{classique}, les spin-orbitales α et β NBO ne diffèrent que par leur occupation et les six orbitales portées par les atomes d'azote étant de type LP et similaires à celles observées dans l'état GS, seules les spin-orbitales métalliques α seront montrées ici (Figure 44). Nous observons quatre orbitales LP_{Ru} : trois orbitales d π et l'orbitale d σ^* simplement occupée, et une orbitale LV, qui est l'orbitale d σ^* vacante.

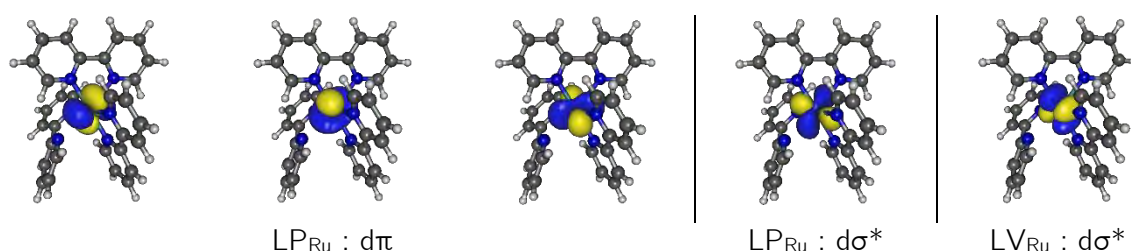


Figure 44 : Orbitales NBO α sélectionnées sur l'état ³MC_{classique}

Tableau 6 : Énergie de stabilisation dans l'état ³MC_{classique}

	E2Donation			E2Rétrodonation		
	α	β	$\alpha+\beta$	α	β	$\alpha+\beta$
bpy 1-2	168	176	344	125	16	141
bpy 3-4	86	98	184	78	8	86
bpy 5-6	90	110	200	85	7	92
Total	344	384	728	288	31	319

Dans l'état ³MC_{classique} (Tableau 6), les liaisons Ru-N₃ et Ru-N₆ sont allongées, les ligands bpy 3-4 et 5-6 sont donc plus éloignés du métal que la bpy 1-2. La contribution à la donation et la rétrodonation est donc plus faible pour les ligands 3-4 et 5-6.

Au total, la contribution à la donation est plus faible que dans l'état fondamental, à cause des plus grandes distances Ru-N, et est plus importante en β qu'en α , due à la présence du trou en β . À l'inverse, la contribution à la rétrodonation est deux fois plus élevée que dans l'état fondamental, avec des énergies de stabilisation très fortes en α grâce à l'électron situé dans une orbitale d σ^* directement orientée vers les atomes N₃ et N₆.

4. État ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$

On présente ici les mêmes orbitales α que sur l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ (Figure 45) : quatre orbitales LP_{Ru} : trois orbitales $d\pi$ et l'orbitale $d\sigma^*$ simplement occupée ainsi qu'une orbitale LV_{Ru} correspondant à l'orbitale $d\sigma^*$ vacante.

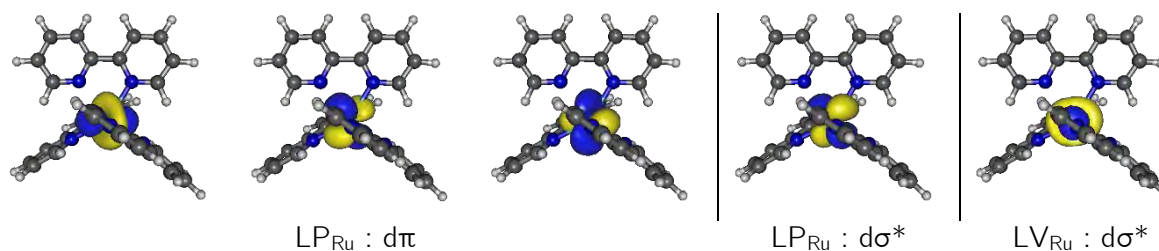


Figure 45 : Orbitales NBO α sélectionnées sur l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$

Tableau 7 : Énergie de stabilisation dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$

	E2Donation			E2Rétrodonation		
	α	β	$\alpha+\beta$	α	β	$\alpha+\beta$
bpy 1-2	136	158	294	47	21	68
bpy 3-4	146	162	308	48	21	69
bpy 5-6	36	55	91	39	7	46
Total	318	375	693	134	49	183

Dans l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ (Tableau 7), les élongations se font sur les liaisons Ru-N_5 et Ru-N_6 , ainsi la bpy 5-6 présente des énergies de stabilisation plus faibles que les bpy 1-2 et 3-4 : trois fois plus faible pour la donation et une fois et demie pour la rétrodonation.

Les différences entre les fonctions d'onde α et β s'expliquent de la même façon que pour l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$. Au total, la contribution pour la rétrodonation est significativement plus faible que pour l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$, avec une valeur totale de $183 \text{ kcal.mol}^{-1}$ car dans la base des orbitales NBO, l'orbitale $d\sigma^*$ accueillant l'électron n'est pas tout à fait dans le plan de la bpy 5-6, contrairement à celle de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$. Le recouvrement entre l'orbitale $d\sigma^*$ et les orbitales des atomes d'azote N_5 et N_6 est donc plus faible ici, ce qui diminue l'énergie de stabilisation.

5. État ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$

On présente ici les même orbitales métalliques α que sur les précédents états ${}^3\text{MC}$, c'est-à-dire quatre orbitales occupées LP et une orbitale vacante LV (Figure 46).

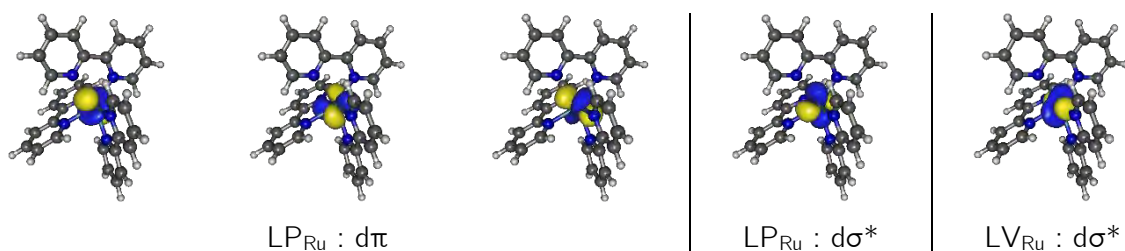


Figure 46 : Orbitales NBO α sélectionnées sur l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$

Tableau 8 : Énergie de stabilisation dans l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$

	E2Donation			E2Rétrodonation		
	α	β	$\alpha+\beta$	α	β	$\alpha+\beta$
bpy 1-2	114	128	242	77	15	92
bpy 3-4	132	147	279	83	15	98
bpy 5-6	73	84	157	75	7	82
Total	319	359	678	235	37	272

Dans l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ (Tableau 8), les trois ligands bpy étant impactés par des elongations Ru-N, les différences entre les énergies de stabilisation des bpy sont moins marquées que dans l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ (Tableau 7).

Les énergies sont plus faibles pour la bpy 5-6, qui subit les plus fortes elongations. La contribution à la donation totale est proche de celle de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, mais la contribution à la rétrodonation présente une valeur intermédiaire à celles des deux autres états ^3MC . On l'explique par la différence de recouvrement entre l'orbitale dσ* et les ligands, notamment la bpy 5-6, inférieur à celui de l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ mais supérieur à celui de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$.

6. Indices de liaison de Wiberg (WBI)

L'analyse NBO permet également de calculer l'indice de liaison de Wiberg entre deux atomes, comme une mesure du recouvrement des populations électroniques entre deux atomes.

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2$$

Avec μ les orbitales atomiques de l'atome A, ν celles de l'atome B et $P_{\mu\nu}$ l'élément de la matrice densité correspondant. Cet indice est un excellent outil pour étudier les liaisons qui forment la sphère de coordination dans les complexes de métaux de transition, nous l'utiliserons ici pour comparer de manière quantitative et rapide les liaisons Ru-N entre les différents états (Tableau 9).

Tableau 9 : Indices de liaison de Wiberg pour les différents états de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

	GS	3MLCT	$^3MC_{classique}$	$^3MC_{pro-trans}$	$^3MC_{pro-cis}$
Ru-N ₁	0.44	0.41	0.43	0.43	0.42
Ru-N ₂	0.44	0.45	0.44	0.36	0.29
Ru-N ₃	0.44	0.51	0.16	0.41	0.34
Ru-N ₄	0.44	0.51	0.38	0.43	0.44
Ru-N ₅	0.44	0.44	0.38	0.19	0.18
Ru-N ₆	0.44	0.41	0.21	0.26	0.39

Les indices de Wiberg ont été calculés pour les différents minima obtenus pour $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et l'état fondamental servira de référence ; dans ce dernier, les liaisons Ru-N présentent des valeurs d'indices de 0.44. Dans l'état 3MLCT , les indices des liaisons sont proches de cette valeur de référence hormis pour les liaisons entre le métal et la bpy anionique, Ru-N₃ et Ru-N₄, avec des valeurs associées de 0.51. Cette valeur plus grande s'explique par l'interaction $Ru^{III}-bpy^-$ qui induit des liaisons métal-ligand plus courtes que dans le cas de bpy neutres. Dans les différents états 3MC , les liaisons qui ont été allongées ont des indices de Wiberg plus faibles : plus la liaison est longue, plus l'indice est faible. Ces indices seront utilisés par la suite en comparaison avec d'autres complexes et au cours de nos études mécanistiques.

Nous avons mis en évidence l'existence de deux isomères d'un nouveau type d'état 3MC dans ce complexe : les états $^3MC_{pro-trans}$ et $^3MC_{pro-cis}$, très proches en énergie de l'état 3MC connu jusqu'ici, que l'on a nommé pour cette raison $^3MC_{classique}$. Ces deux états sont très importants car, nous l'illustrerons plus en détail dans le chapitre suivant, pouvant être impliqués dans des mécanismes de photoréactivité. Mais avant d'étudier ces phénomènes, il convient de bien appréhender comment peut évoluer le système sur la surface d'énergie potentielle triplet, c'est-à-dire de caractériser les conversions entre états.

III. Conversions entre les états triplets de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Après avoir caractérisé les différents états triplets de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, il est également capital de véritablement explorer la topologie de la surface d'énergie potentielle de notre système pour mettre en évidence les différentes connexions possibles entre les états. Les différents états 3MC caractérisés sont tous très proches en énergie, malgré des structures géométriques et électroniques distinctes ; il est donc important d'étudier les différentes conversions possibles entre ces états,

mais aussi avec l'état $^3\text{MLCT}$ le plus bas décrit précédemment. Pour cela, nous avons réalisé des calculs Nudged Elastic Band pour optimiser les chemins d'énergie minimum entre les états et ainsi quantifier la barrière d'énergie pour la conversion entre les états. Pour compléter ces calculs, nous avons également réalisé des calculs de dynamique moléculaire sur chaque état triplet.

1. Calculs Nudged Elastic Band (NEB)

L'interconversion entre les quatre états triplets : $^3\text{MLCT}$, $^3\text{MC}_{\text{classique}}$, $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ et $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$, conduit à six chemins possibles (Figure 47), dont un, le passage $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{classique}}$, a déjà été décrit dans le chapitre 1. Le passage $^3\text{MC}_{\text{classique}} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ a quant à lui servi d'exemple dans le chapitre 1 pour illustrer l'importance du choix de la numérotation des atomes avant toute interpolation.

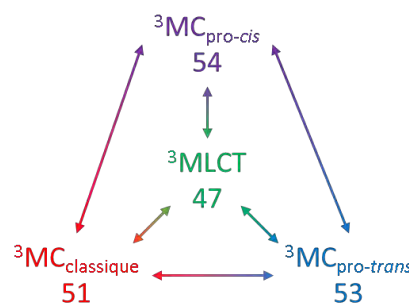


Figure 47 : Schéma des différents chemins envisagés, l'énergie en kcal.mol^{-1} des états triplets par rapport à l'état fondamental est rappelée

Nous avons effectué les calculs NEB pour toutes les interconversions des états excités triplets de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ faisant attention à la numérotation des structures dans les calculs. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 10. On rappelle la différence d'énergie (ΔE) entre les états considérés et on présente les barrières dans le sens direct $A \rightarrow B$ (barrière « aller ») et inverse $B \rightarrow A$ (barrière « retour »).

Tableau 10 : Écarts et barrières obtenues pour les chemins d'énergie minimum entre états triplets

	ΔE (kcal.mol^{-1})	Barrière aller (kcal.mol^{-1})	Barrière retour (kcal.mol^{-1})
$\text{MLCT} \rightarrow \text{MC}_{\text{classique}}$	4	9	5
$\text{MLCT} \rightarrow \text{MC}_{\text{pro-trans}}$	6	10	4
$\text{MLCT} \rightarrow \text{MC}_{\text{pro-cis}}$	7	12	5
$\text{MC}_{\text{classique}} \rightarrow \text{MC}_{\text{pro-trans}}$	2	2	0
$\text{MC}_{\text{classique}} \rightarrow \text{MC}_{\text{pro-cis}}$	3	3	0
$\text{MC}_{\text{pro-trans}} \rightarrow \text{MC}_{\text{pro-cis}}$	1	1	0

Pour les conversions aller $\text{MLCT} \rightarrow \text{MC}$ depuis l'état $^3\text{MLCT}$ le plus bas, on observe des barrières très proches de celle obtenue pour la conversion $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{classique}}$, avec des valeurs

très proches comprises entre 9 et 12 kcal.mol⁻¹. De plus, l'allure de tous les passages MLCT → MC est similaire à celui présenté dans le chapitre 1.

Les conversions retour ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis/trans}} \rightarrow {}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ ne présentent pas de barrière et ces trois états sont très proches en énergie, on imagine donc que la conversion entre ces états est aisée. La proximité énergétique des états ${}^3\text{MC}$ et l'absence de barrière pour passer de l'un à l'autre montrent l'existence d'un « bassin » ${}^3\text{MC}$ avec de nombreuses structures proches en énergie. On suppose donc qu'il existe au sein de ce bassin ${}^3\text{MC}$ des équilibres entre les différents états et il sera important d'étudier ces équilibres.

2. Dynamique Moléculaire

Nous venons de montrer par des calculs NEB qu'une communication entre les différents états ${}^3\text{MC}$ de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ était possible, voire facile, et nous désirons explorer ce bassin MC. Pour cela nous avons réalisé une trajectoire de dynamique moléculaire à partir de chaque minimum triplet.

Les calculs ont été réalisés en DFT avec le code CP2K, dans l'ensemble NVT, sur 25 ps avec un pas de temps de 1 fs et avec le thermostat CSV (canonical sampling through velocity rescaling)²⁸ à 300 K, mais également à 200 et 100 K afin d'isoler et de mieux décrire les phénomènes qui ont pu être observés à 300 K. Afin de réaliser des simulations d'une durée suffisante en un temps de calcul raisonnable, nous avons utilisé ici la fonctionnelle pure B97-D²⁹ et la base DZVP-MOLOPT avec pseudo-potentiel GTH pour les atomes d'hydrogène, de carbone et d'azote ; la variante SR de cette base a été utilisée pour l'atome de ruthénium. Ces calculs ont été réalisés en phase gaz. Dans ces simulations, l'équilibre thermique est atteint entre 5 et 8 ps.

Pour s'assurer que ces conditions de calcul ne modifiaient pas les différents états considérés, nous avons réoptimisé chaque structure et vérifié par un calcul de fréquences que les états obtenus étaient bien des minima. Nous avons obtenu des structures et des énergies relatives très proches de celles décrites précédemment, ce qui assure de pouvoir transposer les conclusions de ces calculs de dynamique aux états obtenus précédemment.

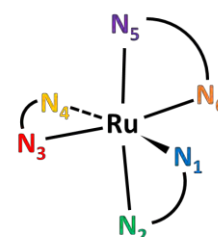
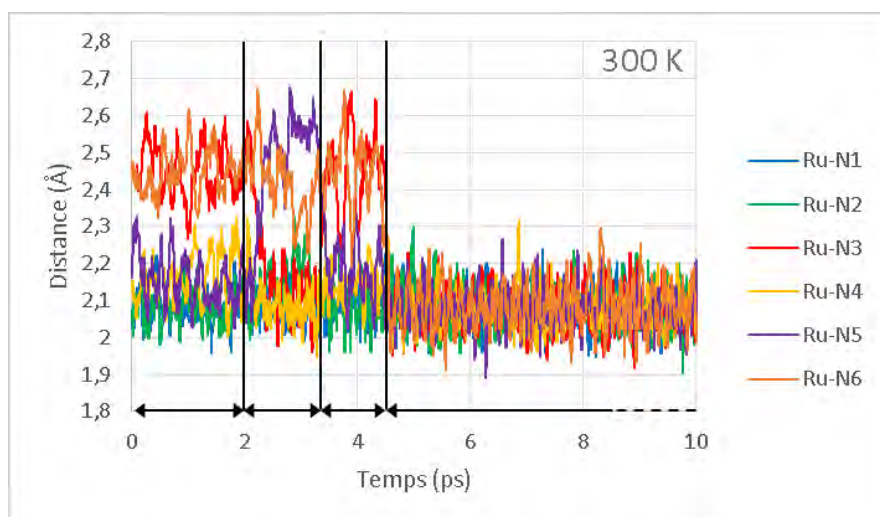
a. État ${}^3\text{MLCT}$

Pendant la dynamique à partir de l'état ${}^3\text{MLCT}$, on n'observe que de très faibles variations sur les distances Ru-N et le système reste sur l'état MLCT, qui est l'état triplet le plus bas en énergie, pendant les 25 ps de la simulation. Une température de 300 K ne permet pas ici au

système de visiter les états ^3MC , pour cette raison les simulations à 100 et 200 K n'ont pas été effectuées.

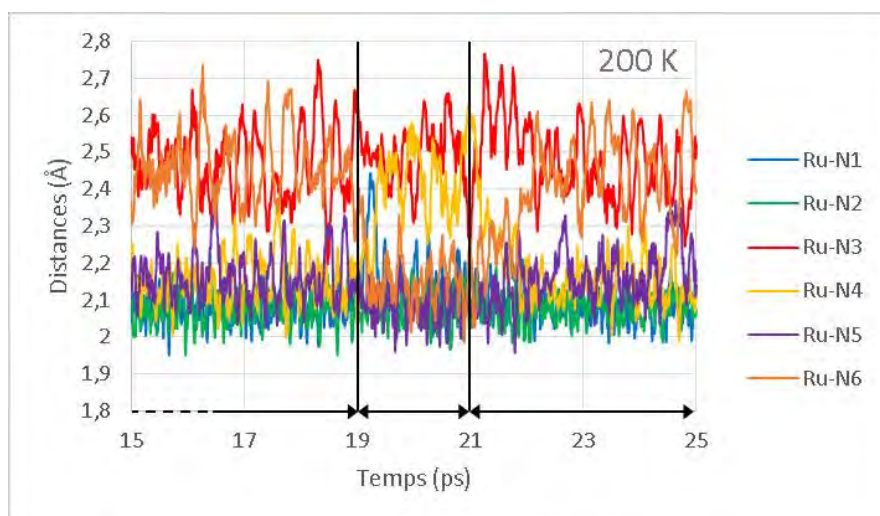
b. État $^3\text{MC}_{\text{classique}}$

En lançant la simulation à partir de l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ à 300 K, on peut observer d'importantes variations des distances Ru-N (Figure 48) pendant l'équilibration thermique. Entre 0 et 2 ps, le système reste sur l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$, avec Ru-N₃ et Ru-N₆ comme distances les plus longues. Entre 2 et 3.5 ps, les deux distances les plus longues deviennent Ru-N₅ et Ru-N₆ qui repoussent un même ligand bpy, ce qui correspond à l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$. Entre 3.5 et 4.5 ps, le système revient sur l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$. Enfin, le système évolue sur un état $^3\text{MLCT}$, où toutes les liaisons Ru-N raccourcissent, à partir de 4.5 ps et jusqu'à la fin de la simulation (25 ps).



Ru-N₃ : 2.47 Å

Ru-N₆ : 2.45 Å



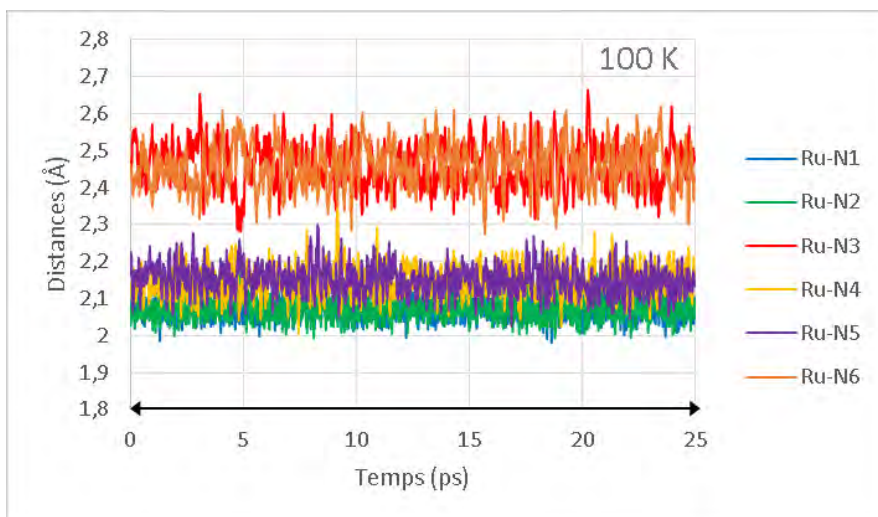


Figure 48 : Évolution des distances Ru-N au cours des simulations de dynamique moléculaire à partir de l'état ${}^3MC_{classique}$

À 200 K, le système reste sur l'état ${}^3MC_{classique}$ pendant 19 ps puis se convertit pendant 2 ps en un isomère de l'état ${}^3MC_{pro-trans}$, où les elongations concernent les liaisons Ru-N₃ et Ru-N₄, avant de revenir sur l'état ${}^3MC_{classique}$. A 100 K, le système reste uniquement l'état ${}^3MC_{classique}$ durant toute la simulation.

c. État ${}^3MC_{pro-trans}$

À 300 K, la simulation à partir de l'état ${}^3MC_{pro-trans}$ (Figure 49) montre qu'entre 0 et 0.3 ps, le système reste sur l'état de départ, puis évolue vers différents isomères de l'état ${}^3MC_{classique}$ entre 0.3 et 6.5 ps, avec une elongation soit selon l'axe N₂-Ru-N₅, soit selon l'axe N₁-Ru-N₄. Après 6.5 ps, le système atteint puis reste sur un état 3MLCT .

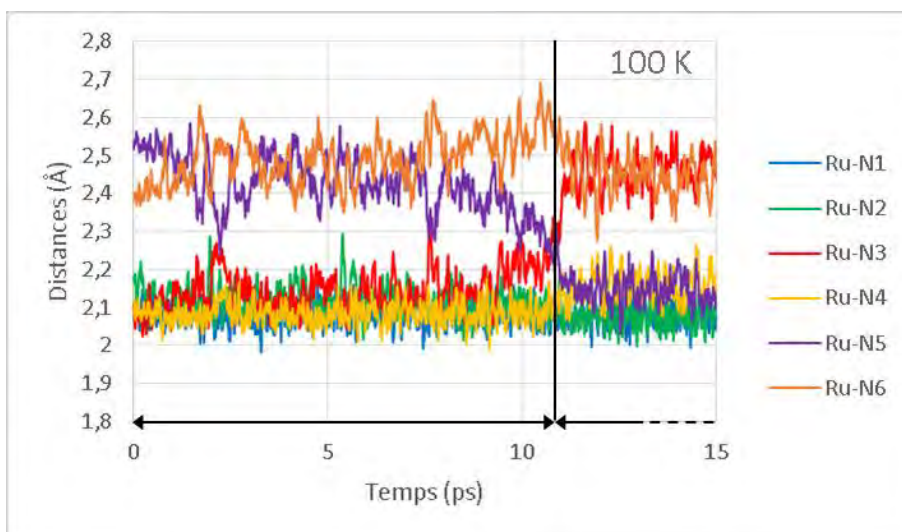
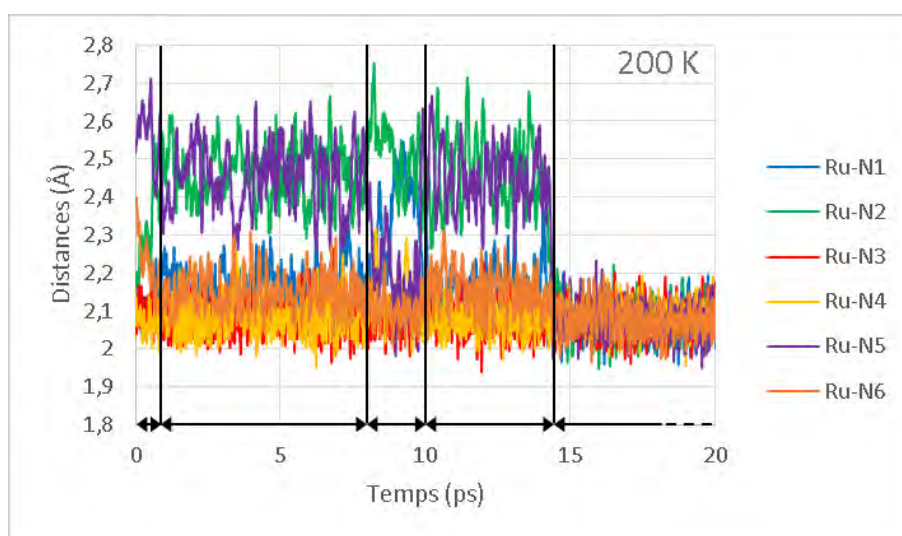
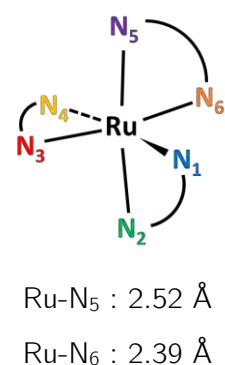
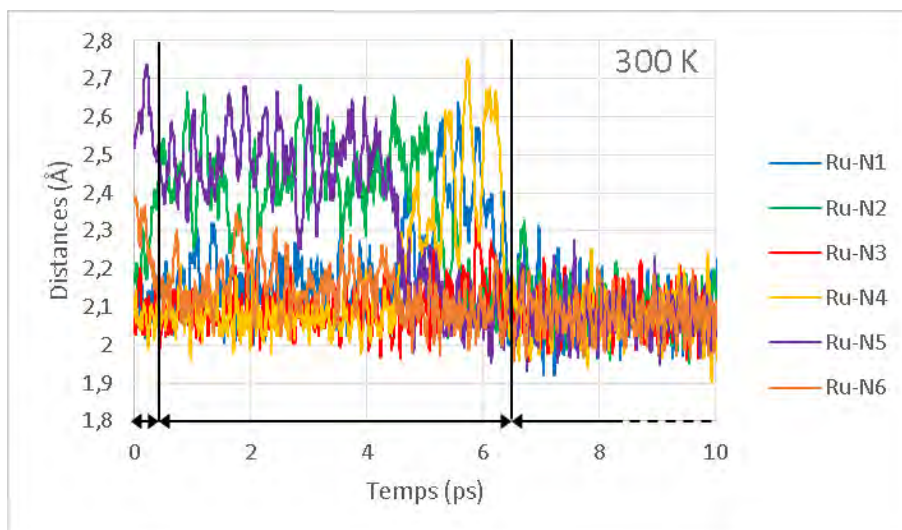
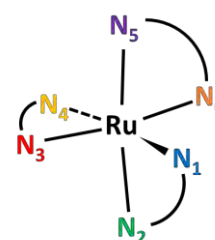
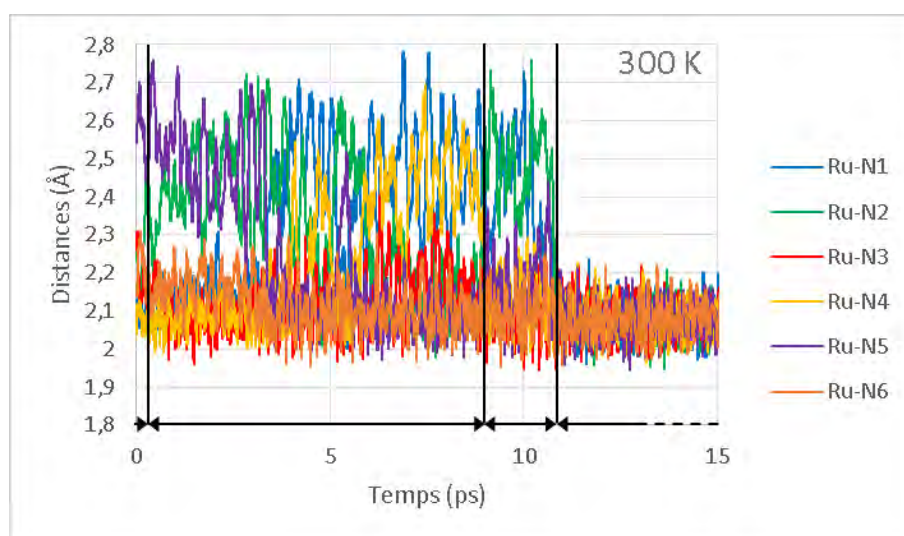


Figure 49 : Évolution des distances Ru-N au cours des simulations de dynamique moléculaire à partir de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$

A 200 K, le système ne reste sur l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ que pendant 0.5 ps avant de passer sur l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ sur lequel il se maintient jusqu'à 8 ps. A ce moment, on peut observer le passage vers un isomère de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ sur lequel ce sont les liaisons Ru-N₁ et Ru-N₂ qui sont allongées. Entre 10 et 14.5 ps, le système revient sur l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ pour finalement peupler l'état ${}^3\text{MLCT}$ jusqu'à la fin de la simulation. A 100 K, on peut observer l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ pendant 11 ps avant que celui n'évolue et ne reste sur l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$.

d. État ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$

À 300 K, l'équilibre thermique de la dynamique sur l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ prend environ 8 ps, mais l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ disparaît en moins de 0.2 ps (Figure 50). Jusqu'à 9 ps, on observe deux isomères de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$, avec des élongations selon l'axe N₂-Ru-N₅ ou selon l'axe N₁-Ru-N₄. Entre 9 et 11 ps, on observe des élongations des liaisons Ru-N₁ et Ru-N₂, soit un isomère de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$. Après 11 ps, le système finit par atteindre un état ${}^3\text{MLCT}$.



Ru-N₅ : 2.54 Å
 Ru-N₂ : 2.27 Å
 Ru-N₃ : 2.26 Å

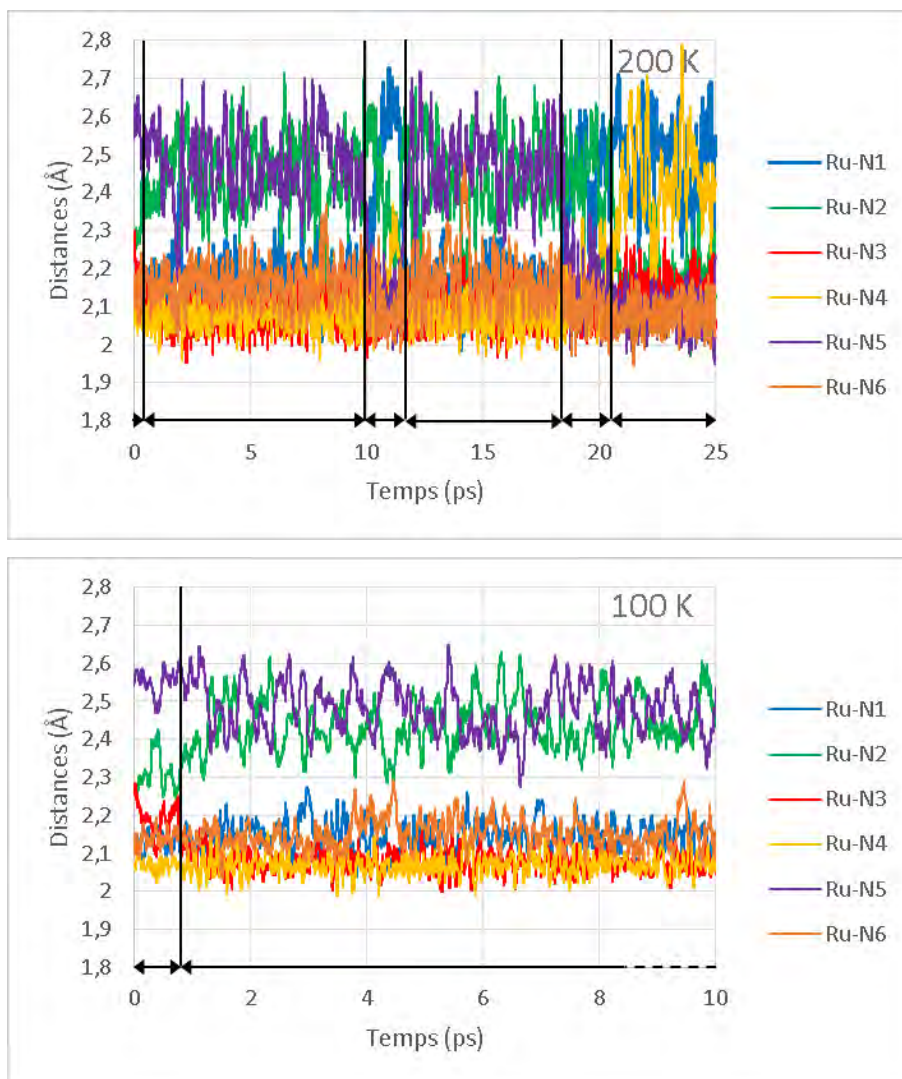


Figure 50 : Évolution des distances Ru-N au cours des simulations de dynamique moléculaire à partir de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$

À 200 K, l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ évolue vers l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ en moins de 0.1 ps, puis on assiste à des conversions ${}^3\text{MC}_{\text{classique}} \leftrightarrow {}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ jusqu'à 25 ps, avec la présence de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ entre 10 et 12 ps et entre 18 et 20.5 ps, la simulation se finissant sur l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$. À 100 K, le système reste sur l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ pendant 0.7 ps, puis on assiste à une conversion vers l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ sur lequel le système reste jusqu'à la fin de la simulation.

Ces différentes simulations en dynamique moléculaire nous ont permis de compléter les informations apportées par les calculs NEB. À 300 K, toutes les simulations conduisent le système à peupler un état ${}^3\text{MLCT}$ qui est l'état triplet de plus basse énergie, les barrières $\text{MC} \rightarrow \text{MLCT}$ pour l'atteindre étant faibles, environ 5 kcal.mol⁻¹ (Tableau 10). En diminuant la température à 200 K, cette conversion n'est plus systématique et on peut observer à la fin des simulations l'état

$^3\text{MLCT}$ ou l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$. À ces deux températures, dans les simulations lancées à partir des différents états ^3MC , l'état le plus visité est l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$, qui est l'état MC le plus stable, mais on assiste sporadiquement à des conversions vers l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, et jamais vers l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ malgré une énergie et des barrières similaires à celles de l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$. À 100 K, les simulations à partir des minima ^3MC ont toutes mené à peupler l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$, ce qui est cohérent avec les calculs NEB qui ont montré l'absence de barrière pour atteindre cet état à partir des autres états ^3MC . Mais on ne fournit pas assez d'énergie au système à cette température pour franchir la barrière de 4 kcal.mol⁻¹ nécessaire pour atteindre l'état $^3\text{MLCT}$ (Tableau 10) ni même pour peupler l'état $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ situé 2 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie.

IV. Propriétés spectrales des états triplets du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

Depuis le début des années 1990, les avancées technologiques dans le domaine de l'émission et la détection d'impulsion laser avec des résolutions inférieures à la picoseconde ont fait de la spectroscopie d'absorption transitoire ultrarapide une méthode de choix pour sonder les états excités de systèmes physico-chimiques, notamment par différentes méthodes de type pompe/sonde. Cette technique consiste en deux impulsions successives : une première, appelée pompe, permet de promouvoir une partie de l'échantillon dans un état excité puis une seconde, nommée sonde, est appliquée après un délai Δt , ces impulsions pouvant être réalisées dans différentes gammes d'énergie (par exemple : rayons X, ultraviolet, infrarouge). La différence entre l'absorption de l'état fondamental et celle mesurée après la sonde permet d'accéder au spectre d'absorption de l'état excité et, en faisant varier le délai Δt , de suivre son évolution temporelle.³⁰ La surface d'énergie potentielle triplet de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ présentant, au moins, trois états distincts, on présentera dans cette partie les spectres simulés de ces états pour différentes méthodes de spectroscopie résolues en temps en espérant pouvoir aider à comprendre ou guider des expériences dont le but serait de différencier les états excités de ce complexe ou de complexes similaires.

1. Spectroscopie d'absorption transitoire (TAS)

La spectroscopie d'absorption transitoire avec une impulsion sonde dans le domaine UV-visible a permis il y a quelques années à l'équipe de N. H. Damrauer de mettre en évidence l'équilibre entre les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC de complexes de type $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$,³¹ cet équilibre étant observé pour ce dernier avec une durée de vie totale pour les états excités de 124 ps. L'ajout de groupements tolyl pour stabiliser les états $^3\text{MLCT}$ vis-à-vis des états ^3MC permet d'augmenter la

durée de vie des états excités, entre 400 et 700 ps, en empêchant l'équilibre MLCT-MC, et donc en limitant le retour à l'état fondamental via le point de croisement associé à l'état ^3MC . Afin de pouvoir observer les états ^3MC par spectroscopie résolue en temps, il est donc nécessaire de trouver un moyen d'inverser la position relative des états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC , en stabilisant les états ^3MC ou en déstabilisant les états $^3\text{MLCT}$.

Dans le cas de complexes $[\text{Ru}(\text{N}^-\text{N})_3]^{2+}$, la spectroscopie TAS a été utilisée par l'équipe d'A. Hauser³² afin d'identifier les états ^3MC de complexes dérivés de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mais ce type d'états n'a pas été directement observé dans ce dernier. L'explication proposée dans cette étude, en accord avec les observations de Damrauer, se base sur la position relative des états triplets : plus les états MLCT sont stabilisés vis-à-vis des états MC, moins ces derniers sont peuplés et cela empêche par conséquent leur observation. Afin d'obtenir des états ^3MC plus bas en énergie que les états $^3\text{MLCT}$, l'équipe d'A. Hauser a utilisé des ligands bipyridines portant des substituants méthyl en α qui distordent la sphère de coordination, ce qui stabilise les états ^3MC d'environ 4000 cm^{-1} par méthyl par rapport à $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, soit environ 10 kcal.mol^{-1} . Ainsi, les états ^3MC des complexes $[\text{Ru}(\text{m-bpy})_3]^{2+}$ (m-bpy = 6-méthyl-2,2'-bipyridine) et $[\text{Ru}(\text{tm-bpy})_3]^{2+}$ (tm-bpy = 4,4',6,6'-tétraméthyl-2,2'-bipyridine) ont pu être observés et leur durée de vie estimée de l'ordre de la picoseconde.

Une étude récente menée par l'équipe de J. H. Hodak³³ a permis de mettre en évidence le rôle d'états ^3MC dans la désactivation non radiative de complexes de ruthénium tétrapyridine grâce à une observation directe de la signature spectrale de ces états, entre 410 et 480 nm. Cette observation a été rendue possible grâce à l'utilisation de ligands pyridines afin de déstabiliser les états $^3\text{MLCT}$, ces ligands étant moins bons accepteurs que la bipyridine. De plus, en utilisant des ligands pyridines, l'absorption de l'état fondamental est décalée vers le bleu, ce qui désencombre la région 400-700 nm et facilite l'observation des signaux émanant des états excités.

Dans le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, les minima des états ^3MC que nous avons décrits sont tous plus hauts en énergie que le minimum de l'état $^3\text{MLCT}$. Les états ^3MC dans ce complexe ne sont peut-être pas peuplés lors des processus de désactivation. Mais la signature des états ^3MC pourrait également être masquée par celle des états $^3\text{MLCT}$ si elles se situent dans la même gamme d'énergie : en effet dans le cas des complexes de Hodak, la signature des états ^3MC est dans la région 410-480 nm, soit la région d'absorption des états $^3\text{MLCT}$ de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.³² Nous avons donc simulé les spectres d'absorption des états excités de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pour vérifier cette hypothèse et si possible identifier une région du spectre où l'absorption de ces états diffère, afin de déterminer s'il serait possible de discriminer ces états expérimentalement. Pour cela, nous avons réalisé des calculs TDDFT sur chaque état triplet de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, les spectres ont été obtenus

en utilisant des fonctions gaussiennes avec une largeur à mi-hauteur de 50 cm⁻¹ afin de reproduire l'allure des spectres expérimentaux TAS sur ce type de complexe et sont tracés en Figure 51.³²⁻³⁴

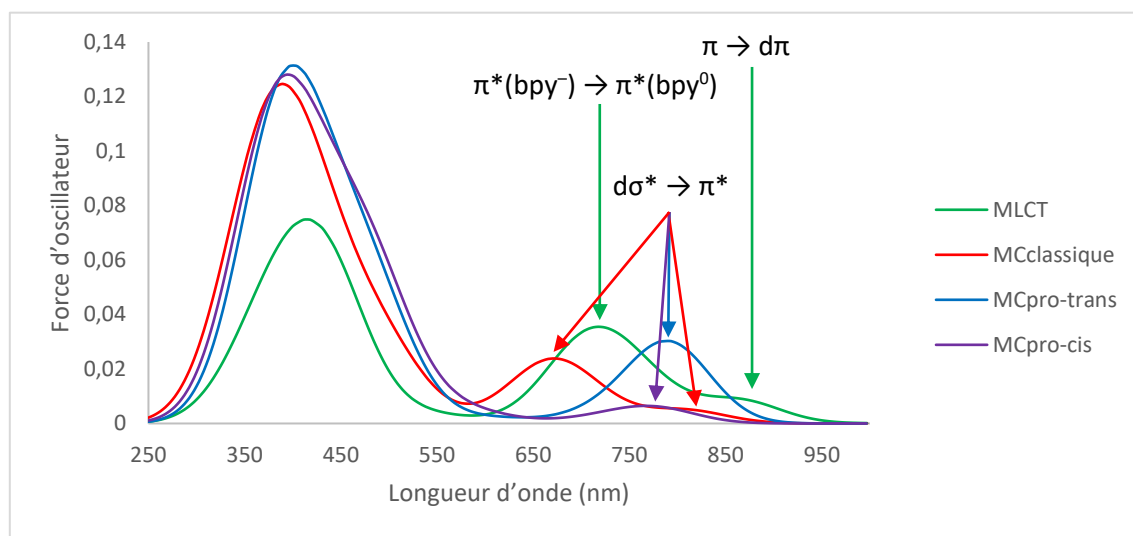


Figure 51 : Spectres simulés d'absorption UV-visible des états triplets de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Entre 250 et 600 nm, les spectres des états triplets présentent tous une large bande centrée vers 400 nm, ces états ne sont donc pas différenciables dans cette gamme de longueurs d'onde qui est celle la plus souvent étudiée expérimentalement pour ce type de complexe. Cependant, entre 600 et 950 nm, où l'état fondamental n'absorbe pas, on observe des bandes d'absorption différentes. Dans cette gamme d'énergie, le spectre de l'état 3MLCT montre deux bandes : une bande à 725 nm, correspondant à des transitions inter-ligands $\pi^*(bpy^-) \rightarrow \pi^*(bpy^0)$ et intra-ligands $\pi^*(bpy^-) \rightarrow \pi^*(bpy^-)$, et une bande quatre fois moins intense à 865 nm, correspondant à une transition d'une orbitale π occupée du ligand vers l'orbitale vacante $d\pi$ du métal. Le spectre de l'état $^3MC_{classique}$ présente deux bandes, correspondant à des transitions $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$: une à 675 nm, vers les ligands les plus éloignés (bpy 3-4 et 5-6), et une plus faible à 800 nm vers le ligand bpy proche (bpy 1-2). Enfin, les spectres des minima $^3MC_{pro-trans}$ et $^3MC_{pro-cis}$ présentent tous deux une bande unique vers 800 nm correspondant à des transitions $d\sigma^* \rightarrow \pi^*$, celle de l'état $^3MC_{pro-cis}$ étant beaucoup moins intense.

Pour le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, l'absorption de l'état $^3MC_{pro-cis}$ est beaucoup plus faible que celle des autres états triplets et est confondue avec celle de l'état $^3MC_{pro-trans}$, ces états ne pourront donc pas être distingués. Mais pour les états 3MLCT , $^3MC_{classique}$ et $^3MC_{pro-trans}$, il serait intéressant d'effectuer des mesures de spectroscopie d'absorption transitoire à des longueurs d'onde comprises entre 600 et 950 nm, où ils montrent des signatures spectrales distinctes et où

il semble possible de les différencier et, en modulant les délais entre pompe et sonde, suivre leur évolution.

2. Spectroscopie d'absorption des rayons X résolue en temps (TR-XAS)

Dans la spectroscopie d'absorption transitoire, l'impulsion sonde peut être émise dans le domaine UV-visible, comme nous venons de le voir, mais elle peut également être dans le domaine des rayons X.³⁵ Ceci permet de réaliser de la spectroscopie d'absorption des rayons X résolue en temps (TR-XAS)³⁶ sur les états excités, et donc d'obtenir des informations à la fois sur la structure électronique des états étudiés (degré d'oxydation du métal, occupation des orbitales) grâce à la spectroscopie XANES (X-Ray Near Edge Structure), mais aussi sur des paramètres géométriques (coordination, longueur de liaisons) grâce à la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). La spectroscopie XAS a été très utilisée pour étudier les complexes de métaux de transition à l'état fondamental. De manière beaucoup plus rare, son utilisation en TR-XAS dans des expériences de type pompe/sonde a permis la description des états excités de ces complexes. Nous ne nous intéresserons dans cette partie qu'à la spectroscopie XANES, qui correspond aux transitions d'un électron de cœur d'un atome vers des orbitales vacantes de ce même atome, en l'occurrence le métal.

Les seuils L_2 et L_3 , représentant respectivement les transitions $2p_{1/2} \rightarrow 4d$ et $2p_{3/2} \rightarrow 4d$, de l'état fondamental et de l'état 3MLCT du complexe de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ont notamment été étudiés par l'équipe de M. Chergui,³⁷ et présentent des signatures spectrales distinctes (Figure 52). Dans l'état fondamental, une seule bande est observée pour chaque seuil (L_3 : 2840.5 eV, L_2 : 2968.8 eV), notée B et attribuée aux transitions $2p \rightarrow 4d-e_g$ (dans notre notation $2p \rightarrow 4d\sigma^*$). Dans l'état 3MLCT , cette bande notée B' est décalée de 1 eV (L_3 : 2841.4 eV, L_2 : 2969.8 eV) ; le décalage entre les bandes B et B' est dû au fait que le ruthénium est formellement au degré d'oxydation +II dans l'état fondamental et +III dans l'état 3MLCT , dans ce dernier les orbitales sont donc stabilisées : d'environ 2 eV pour les orbitales 2p et d'environ 1 eV pour les orbitales 4d. Une seconde bande est présente dans le spectre, notée A' et plus basse en énergie (L_3 : 2837.6 eV, L_2 : 2966.0 eV) : elle est attribuée à la transition $2p \rightarrow 4d-t_{2g}$ ($2p \rightarrow 4d\pi$). Cette transition n'est pas possible dans l'état fondamental car toutes les orbitales $d\pi$ y sont doublement occupées.

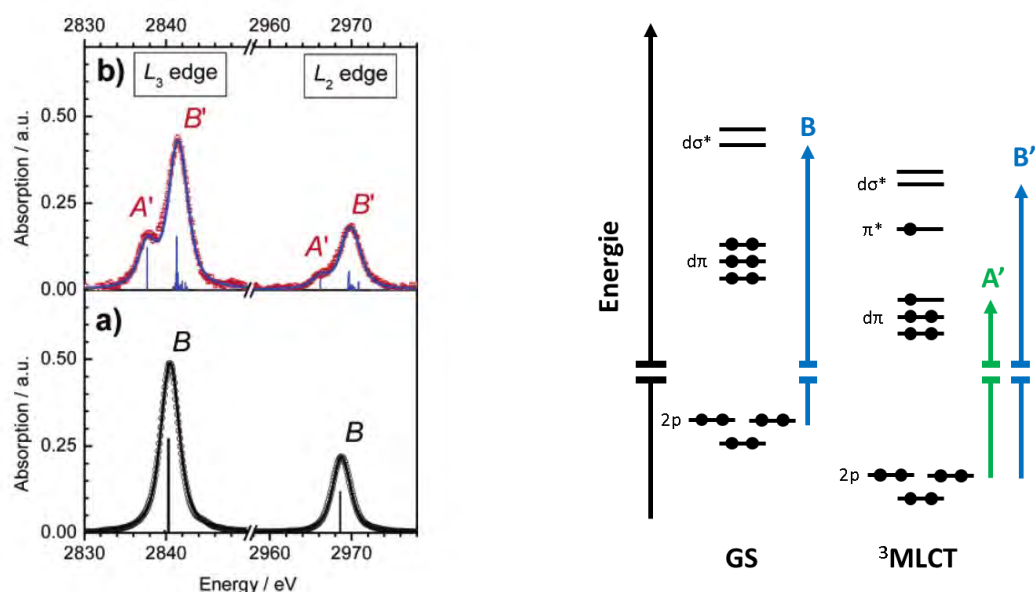


Figure 52 : A gauche : spectres expérimentaux et simulés de Chergui et al.³⁷ : (a) GS (b) MLCT, à droite : représentation schématique des transitions observées dans $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Nous avons réalisé des calculs pour simuler les spectres XANES des différents minima de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, tout d'abord ceux de l'état fondamental et l'état ³MLCT afin de comparer nos résultats à ceux obtenus expérimentalement, puis ceux des états ³MC, pour déterminer s'ils étaient identifiables grâce à ce type de spectroscopie. Pour simuler ces spectres, nous avons utilisé le même type de méthodologie que celle employée par M. Khalil^{38,39} pour étudier des complexes similaires : les calculs TDDFT ont été réalisés avec la fonctionnelle B3LYP avec la variante SARC de la base def2-TZVP⁴⁰⁻⁴⁴ et les effets relativistes ont été traités grâce à l'Hamiltonien Douglas-Kroll-Hess (DKH).⁴⁵ Les spectres expérimentaux ayant été réalisés en solution aqueuse, le modèle de solvation CPCM a été utilisé avec les paramètres pour l'eau.

Pour le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ les spectres obtenus sont tracés en Figure 53 avec des fonctions gaussiennes avec une largeur à mi-hauteur de 3 eV afin de reproduire l'allure de la bande B du seuil L_3 du spectre expérimental de l'état fondamental. Le traitement du couplage spin-orbite n'a pas été considéré ici, par conséquent les orbitales 2p du ruthénium sont dégénérées et on n'observe dans ces spectres qu'un seuil, communément assimilé au seuil L_3 du ruthénium, mais qui apporte déjà une part importante de l'information chimiquement pertinente.

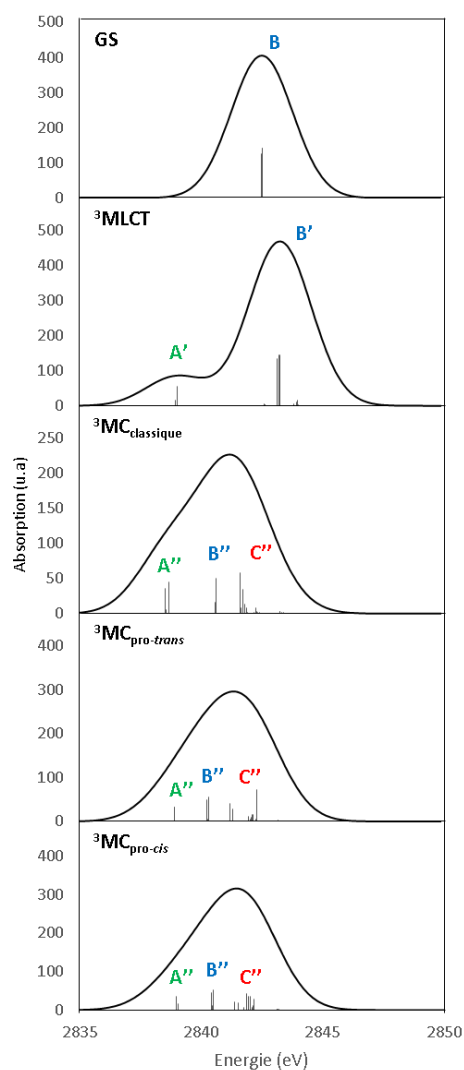


Figure 53 : Spectres XAS simulés pour les minima du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Le spectre simulé de l'état fondamental présente une bande B à 2842.6 eV correspondant aux transitions $2p \rightarrow 4d\sigma^*$. Pour l'état 3MLCT , la bande A' est visible à 2839.2 eV et la bande B', plus intense, à 2843.5 eV, correspondant respectivement aux transitions $2p \rightarrow 4d\pi$ et $2p \rightarrow 4d\sigma^*$. Ces spectres présentent un décalage de +2 eV par rapport aux spectres expérimentaux, mais l'écart relatif entre les bandes est en très bon accord avec ceux-ci.

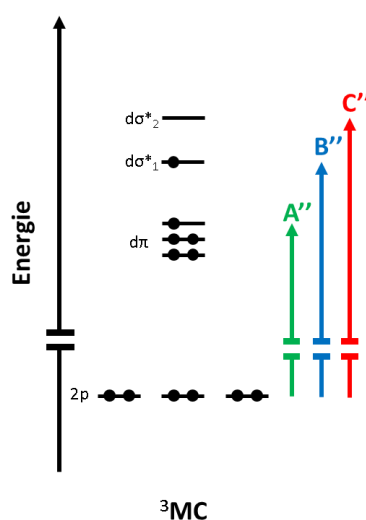


Figure 54 : représentation schématique des transitions pour les états 3MC

La configuration électronique des états 3MC (Figure 54) implique qu'une des deux orbitales $d\sigma^*$ soit occupée, on nommera $d\sigma^*_1$ cette orbitale et $d\sigma^*_2$ l'orbitale vacante. Dans ces états, on peut donc attendre trois types de transition, que l'on nommera A'' pour les transitions $2p \rightarrow 4d\pi$, B'' pour les transitions $2p \rightarrow 4d\sigma^*_1$ et C'' pour les transitions $2p \rightarrow 4d\sigma^*_2$. Les spectres de ces états 3MC présentent tous une large bande asymétrique avec un maximum apparent à 2841.7 eV et une queue vers les basses énergies. Cette enveloppe comprend les trois types de transitions évoquées. Les différents états 3MC présentent des spectres similaires dans les énergies des transitions impliquées, il serait donc très difficile, voire impossible de distinguer ces états, surtout s'il existe un équilibre entre eux comme l'ont montré les calculs de dynamique moléculaire.

Cependant, l'allure des spectres 3MC , de par la largeur et l'asymétrie de la bande simulée, est sensiblement différente de celle de l'état fondamental et de celle de l'état 3MLCT . Les états

^3MC seraient donc potentiellement observables et distinguables expérimentalement des états $^3\text{MLCT}$ par spectroscopie XAS avec une résolution temporelle suffisante, ou moyennant des conditions opératoires favorisant leur formation. C'est la stratégie qui a été employée par l'équipe de K. Onda,⁴⁶ pour obtenir les résultats présentés ci-dessous.

3. Spectroscopie infrarouge résolue en temps (TR-IR)

Dans une étude récente menée par l'équipe de K. Onda,⁴⁶ l'utilisation de la spectroscopie infrarouge résolue en temps a permis pour la première fois une observation directe de l'état ^3MC du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. En se focalisant sur une partie du spectre infrarouge, vers 1600 cm^{-1} , et en faisant varier les conditions opératoires (longueur d'onde d'excitation, nature du solvant, présence ou non d'anions coordinants), une bande distincte de celle de l'état $^3\text{MLCT}$ a été observée. Cette région du spectre vers 1600 cm^{-1} a été particulièrement étudiée car elle seule présente une évolution temporelle avant 50 ps dans l'intervalle d'énergie considéré ($1000\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$). Les vibrations observées dans cette gamme d'énergie correspondent aux élongations $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$ au sein des ligands bpy qui sont très sensibles aux effets de charge et à l'état d'excitation du métal.⁴⁷

Nous résumerons dans un premier temps les observations et les conclusions de cette étude puis nous présenterons les spectres simulés des états excités de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et notre interprétation des données expérimentales.

Dans cette étude remarquable de Onda et al., le spectre IR de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a été obtenu dans trois jeux de conditions différentes : après une excitation à 400 nm dans l'acétonitrile, après une excitation à 500 nm également dans l'acétonitrile, et enfin dans ce qui est appelé « reactive condition », c'est-à-dire une excitation à 400 nm en présence d'ions chlorure dans le dichlorométhane favorisant la réaction : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] + \text{bpy}$ (Figure 55 a et b).

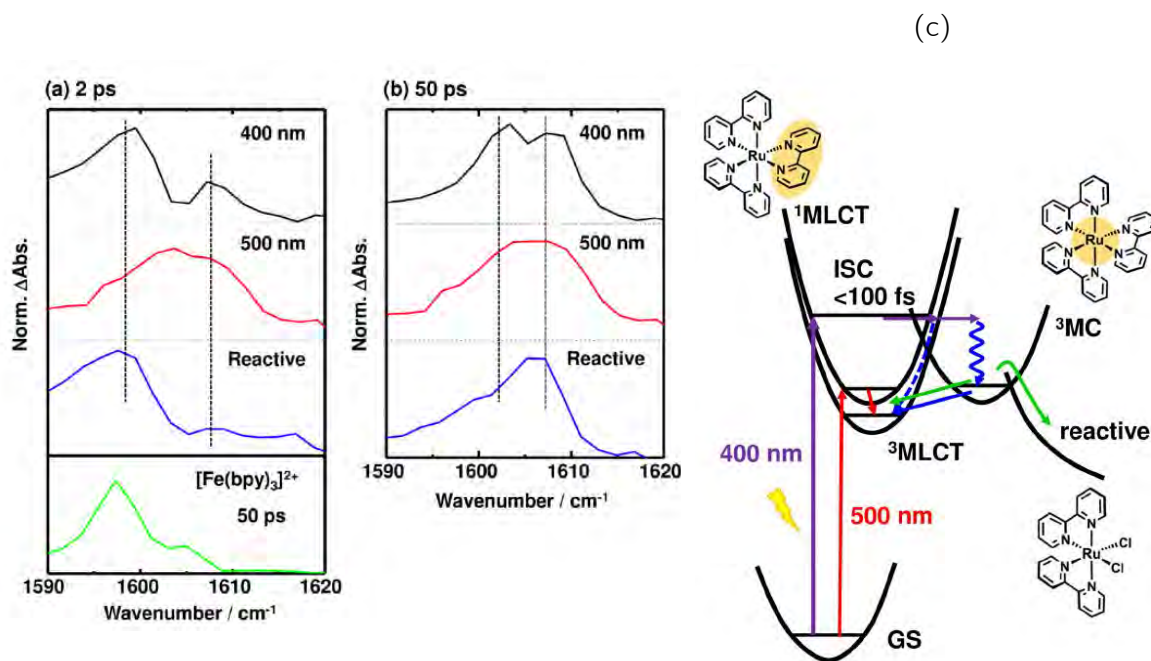


Figure 55 : Spectres expérimentaux TR-IR réalisés sur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ après (a) 2 ps (b) 50 ps, (c) Représentation schématique des processus photo-induits dans l'interprétation d'Onda⁴⁶

Avec une excitation réalisée à 400 nm, on observe après 2 ps deux bandes qui évoluent différemment : une à 1599 cm⁻¹ et une à 1608 cm⁻¹, trois fois moins intense que la première. Entre 2 et 50 ps, on peut observer le déplacement de la première bande vers le bleu, de 1599 à 1603 cm⁻¹ ; la bande à 1608 cm⁻¹ voit quant à elle son intensité tripler. En réalisant une excitation à 500 nm, seule une bande large et centrée à 1603 cm⁻¹ est observée et n'évolue pas entre 2 et 50 ps. Dans la « reactive condition », seule la bande à 1599 cm⁻¹ est observée après 2 ps et celle-ci a disparu à 50 ps, conjointement avec l'apparition de la bande à 1608 cm⁻¹, avec néanmoins la présence d'une queue vers les basses énergies. Onda et al. ont utilisé le spectre infrarouge du complexe $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ comme référence en relevant la signature de l'état ⁵MC dans cette région,⁴⁶ qui présente une bande à 1599 cm⁻¹.

Les interprétations proposées par Onda sont les suivantes :

- À 400 nm, le système est porté dans un état ¹MLCT vibrationnellement « chaud » qui va se désactiver vers un état ³MC absorbant à 1599 cm⁻¹ et dans une moindre mesure vers un état ³MLCT, qui absorbe à 1608 cm⁻¹ (Figure 55c). Au cours du temps, l'état ³MC se convertit vers l'état ³MLCT, on observe donc une augmentation de l'intensité de la bande à 1608 cm⁻¹ (Figure 55b); celle à 1603 cm⁻¹ correspond à un autre état que l'état ³MLCT. De plus, Onda n'exclut pas la population d'autres « unobservable states ». Le spectre obtenu après 50 ps n'évolue plus jusqu'à 1 ns.

- À 500 nm, on ne fournit pas suffisamment d'énergie au système pour peupler un état $^1\text{MLCT}$ capable de se désactiver vers un état ^3MC : Onda, se basant sur l'estimation de Watts,¹ place ce dernier à 481 nm. Seule la signature de l'état $^3\text{MLCT}$ est donc visible, avec une bande large à 1603 cm^{-1} . Onda note également la ressemblance entre le spectre après excitation à 500 nm et celui obtenu après 50 ps à 400 nm.
- Dans les conditions réactives (excitation à 400 nm en présence d'ions Cl^-), on observe la disparition rapide de la signature de l'état ^3MC à 1599 cm^{-1} car une partie de celui-ci est consommé pour former le photoproduit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$, l'autre partie se désactivant en peuplant l'état $^3\text{MLCT}$, avec l'apparition de la bande à 1608 cm^{-1} . La forme asymétrique de la bande semble indiquer qu'une faible partie du système se trouve encore dans l'état ^3MC . Onda propose donc l'existence d'un équilibre entre les états $^3\text{MLCT}$ et ^3MC .

Dans notre paradigme, nous n'avons plus un seul état ^3MC mais trois : deux isomères potentiellement photoréactifs, $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ et $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$, et un état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ qui se désactivera préférentiellement de manière non radiative vers l'état fondamental. L'objectif ici était de déterminer si nous pouvions confirmer les attributions des spectres expérimentaux et surtout si notre proposition sur le rôle des différents états MC était compatible avec les hypothèses avancées par K. Onda. Nous avons donc réalisé les simulations des spectres infrarouges des différents minima de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Figure 56). Nous avons appliqué un facteur d'échelle de 0.97 sur les fréquences calculées et nous avons représenté les transitions avec des fonctions gaussiennes d'une largeur à mi-hauteur de 10 cm^{-1} pour reproduire l'allure des spectres expérimentaux.

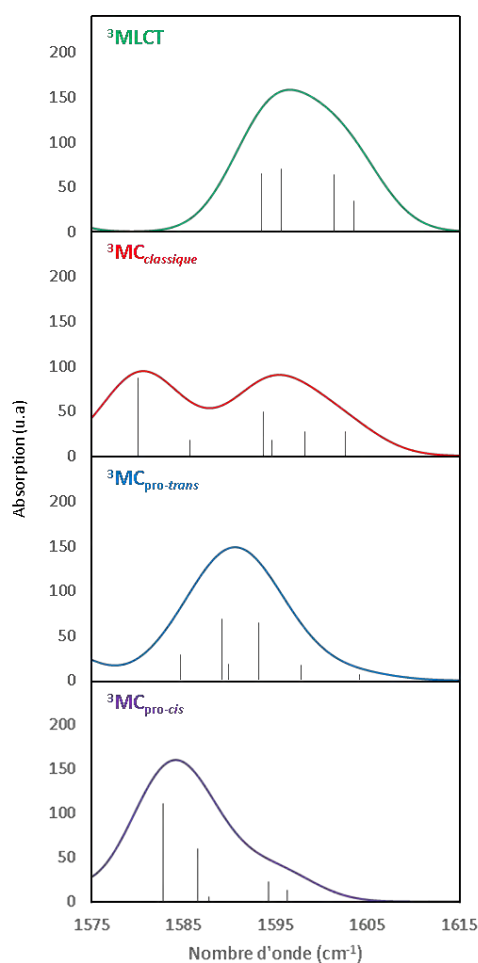


Figure 56 : Spectres simulés des états triplets de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Les spectres des états 3MLCT , $^3MC_{pro-trans}$ et $^3MC_{pro-cis}$ présentent une seule bande à respectivement 1597, 1590 et 1584 cm^{-1} , de même intensité. Celui de l'état $^3MC_{classique}$ présente deux bandes, à 1580 et 1596 cm^{-1} , d'intensité une fois et demie moindre. Ces bandes correspondent toutes à des vibrations $C=C$ et $C=N$ au sein des cycles pyridines.

Sur ces spectres, dans la région proposée par K. Onda, on peut distinguer deux zones distinctes : une zone comprise entre 1580 et 1590 cm^{-1} , comportant la bande de l'état $^3MC_{pro-cis}$ et la première bande de l'état $^3MC_{classique}$, et une autre vers 1597 cm^{-1} , où se situent la bande de l'état 3MLCT et la seconde bande de l'état $^3MC_{classique}$. La bande de l'état $^3MC_{pro-trans}$ est située entre ces deux régions. On peut anticiper que ces superpositions de bandes modifient légèrement l'interprétation d'Onda, car dans notre vision de la surface triplet de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, on ne peut plus attribuer chaque bande à un seul état dans cette gamme d'énergie.

Expérimentalement, seule une fraction de l'échantillon est excitée par l'impulsion pompe, la majeure partie reste dans l'état fondamental. Pour extraire les informations concernant les états excités, on soustrait au spectre obtenu après sonde celui de l'échantillon à l'état fondamental et on obtient le spectre nommé TR-IR. En approximant, comme proposé par T.J. Meyer,⁴⁸ à 1% la quantité de l'échantillon portée dans l'état excité (EE), on obtient :

$$A_{sonde} = 0.99 A_{GS} + 0.01 A_{EE}$$

$$A_{TRIR} = A_{sonde} - A_{GS} = 0.01 A_{EE} - 0.01 A_{GS}$$

Dans cette approximation, on considère que le spectre TR-IR représente l'absorption de l'état excité auquel on a soustrait l'absorption de l'état fondamental, dans les mêmes proportions. On fait donc de même en soustrayant le spectre simulé de l'état fondamental (Figure 57) à ceux des états excités (Figure 58).

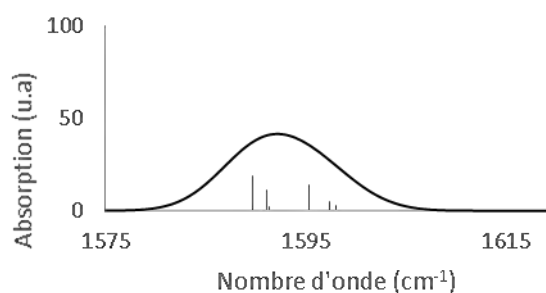


Figure 57 : Spectre simulé de l'état fondamental

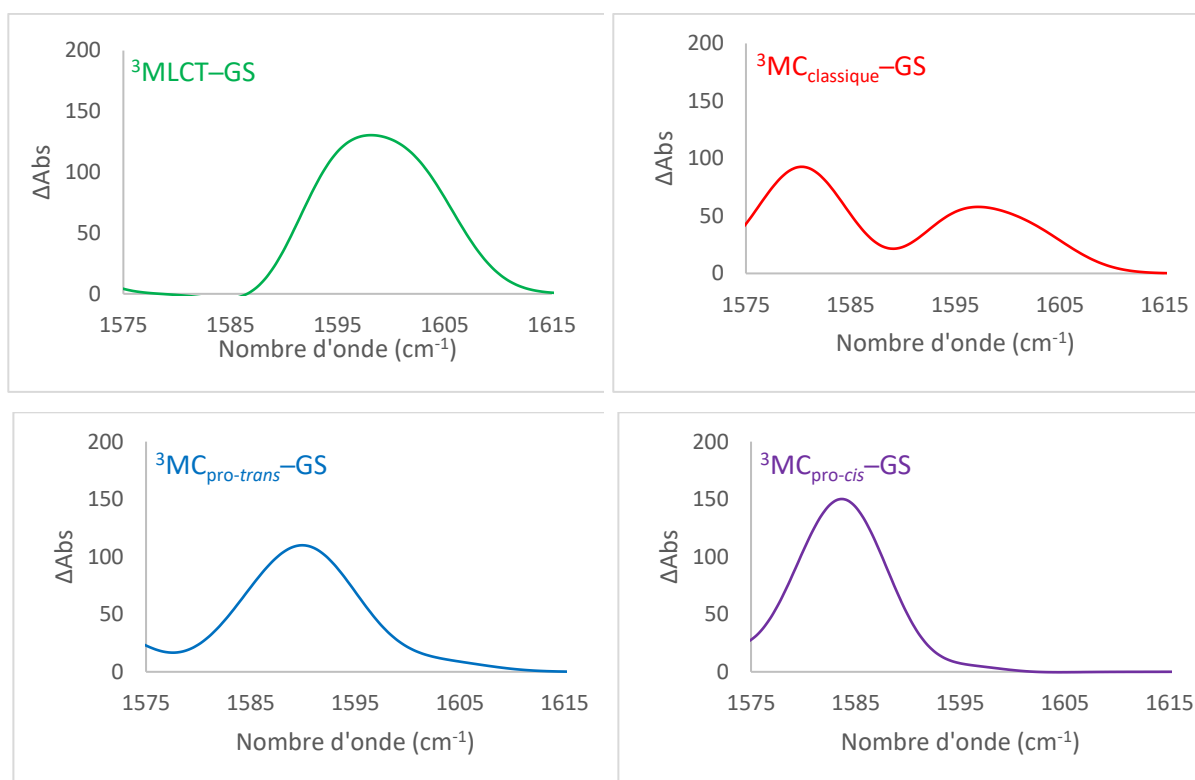


Figure 58 : Simulations des spectres TR-IR des états triplets de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$

Les spectres sont similaires à ceux obtenus initialement, avec uniquement une légère diminution de l'intensité de la bande de l'état 3MLCT et de celle située à 1596 cm^{-1} pour l'état $^3MC_{classique}$.

- En comparant ces spectres à celui obtenu expérimentalement après excitation à 400 nm , on peut proposer l'attribution suivante : après 2 ps , la bande intense à 1599 cm^{-1} correspond à un mélange des différents états 3MC et celle, plus faible, à 1608 cm^{-1} correspond à une faible population de l'état 3MLCT , mais également à une contribution

de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$. Après 50 ps, l'intensité de la bande à 1608 cm^{-1} a augmenté, ce qui correspond à une plus grande population de l'état ${}^3\text{MLCT}$, en accord avec Onda et al. Nous proposons que le décalage observé expérimentalement au cours du temps de la bande de 1599 à 1603 cm^{-1} corresponde à un déplacement des équilibres entre les différents états ${}^3\text{MC}$. Au vu de la position relative des états ${}^3\text{MC}$ et grâce aux calculs de dynamique moléculaire, on peut s'attendre à ce que l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$, le plus haut en énergie, soit dépeuplé assez vite au profit des états ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$, dont on peut observer l'équilibre en dynamique. Ce mécanisme serait cohérent avec le décalage vers le bleu de la bande ${}^3\text{MC}$ observée après une excitation à 400 nm : l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ présente une bande à 1580 cm^{-1} alors que les états ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ présentent des bandes à 1590 et 1596 cm^{-1} , la disparition de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ entrainerait donc un déplacement vers le bleu de la bande « MC ». On l'illustre en Figure 59 en comparant l'absorption d'un mélange 33:33:33 des trois états ${}^3\text{MC}$ (ligne noire) à un mélange 50:50 de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ (ligne rouge). Dans ce dernier, on obtient un élargissement de la bande « MC » et son maximum apparent présente un décalage avec celui du mélange triple, ce qui semble en bon accord avec ce qui est observé expérimentalement.

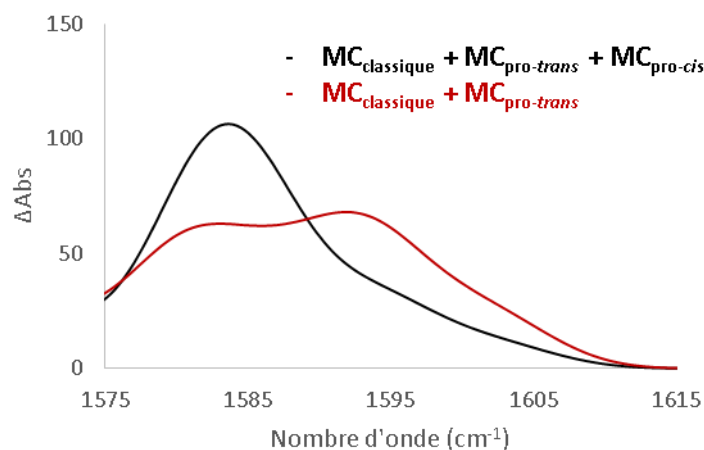


Figure 59 : Simulation de l'absorption cumulée des états ${}^3\text{MC}$ en différentes proportions pour simuler l'évolution temporelle de la bande observée à 1599 cm^{-1} après excitation à 400 nm

- À 500 nm , une bande large à 1603 cm^{-1} est observée expérimentalement, signifiant que plusieurs états sont sûrement impliqués. Onda exclut la population d'états ${}^3\text{MC}$, estimant leur énergie à 481 nm . Mais les énergies des états ${}^3\text{MC}$ que nous avons calculées sont comprises entre 530 et 560 nm , ce qui indiquerait qu'ils pourraient être peuplés même après une excitation à 500 nm . Cette bande n'évoluant pas en 50 ps , cela exclut la

population puis la disparition de l'état ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$. Elle pourrait donc correspondre à un mélange d'états ${}^3\text{MLCT}$, ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, un mélange ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ ne permettant pas de reproduire l'allure de la bande. La résolution du spectre expérimental ne permet pas ici de différencier les différents états, on propose donc de le comparer au spectre simulé d'un mélange 33:33:33 des états ${}^3\text{MLCT}$, ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ (Figure 60). Celui présente la bonne allure, c'est-à-dire une bande large centrée à 1594 cm^{-1} . L'écart entre cette bande et celle calculée pour l'état ${}^3\text{MLCT}$ ($1594\text{ vs. }1597\text{ cm}^{-1}$) et son léger décalage vers le rouge correspond à ce qui est observé expérimentalement ($1603\text{ vs. }1608\text{ cm}^{-1}$). De plus, considérer un tel mélange implique un équilibre entre les états ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, en accord avec les calculs de dynamique moléculaire, mais également un équilibre entre les états ${}^3\text{MLCT}$ et ${}^3\text{MC}$ comme proposé par Onda.

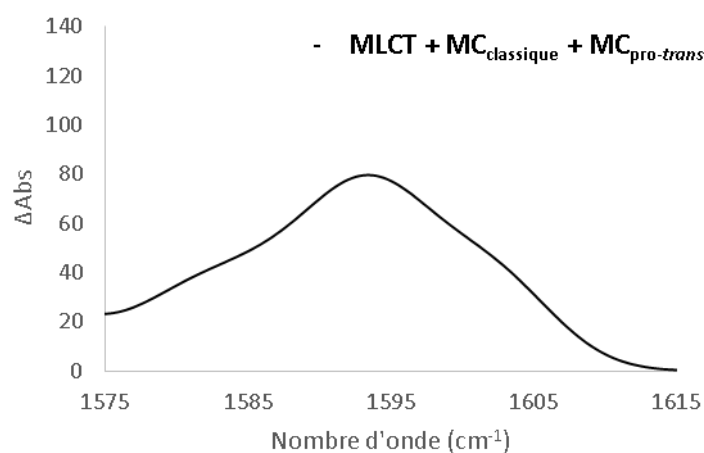


Figure 60 : Simulation de l'absorption cumulée des états ${}^3\text{MLCT}$, ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ pour simuler les spectres après excitation à 500 nm

- Dans les conditions réactives, seule la bande à 1599 cm^{-1} est observée après 2 ps , que l'on peut attribuer à un mélange d'états ${}^3\text{MC}$ (ligne noire sur la Figure 59). Après 50 ps , une bande à 1608 cm^{-1} est observée, avec la présence d'une queue entre 1590 et 1603 cm^{-1} (Figure 55b), ce qui semble indiquer qu'une part du système se trouve encore dans l'état ${}^3\text{MC}$. Les états ${}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ sont supposés photoréactifs, on propose qu'ils aient été consommés et que la bande observée correspond à un mélange ${}^3\text{MLCT}/{}^3\text{MC}_{\text{classique}}$. Pour reproduire l'allure du spectre après 50 ps , on simule donc différents mélanges de l'état ${}^3\text{MLCT}$ et ${}^3\text{MC}_{\text{classique}}$ (Figure 61) afin d'estimer le ratio de population entre ces deux états et on peut ainsi proposer qu'entre 50 et 75% du système est dans l'état ${}^3\text{MLCT}$ à ce moment-là.

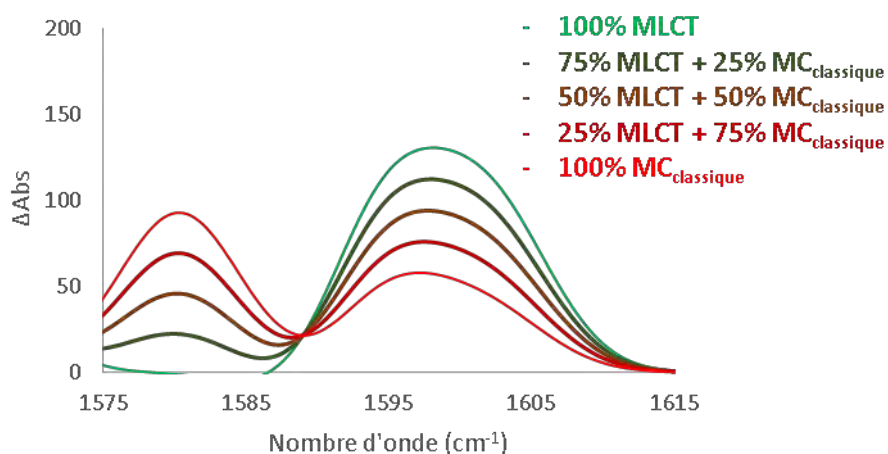


Figure 61 : Simulation de l'absorption cumulée des états $^3\text{MLCT}$ et $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ en différentes proportions pour simuler le spectre obtenu après 50 ps en conditions réactives

La simulation des spectres infrarouge des états triplets du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ est en accord avec l'observation expérimentale directe des états ^3MC par Onda et al. et permet de préciser l'interprétation qui en a été faite. Nos propositions pour l'interprétation des spectres expérimentaux, impliquant la population des différents états ^3MC , concordent avec l'hypothèse d'Onda sur l'existence d'un équilibre MLCT-MC dans $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Plus encore, la diminution de la durée de vie des états ^3MC dans des conditions propices à la réactivité du complexe tend à consolider le rôle que nous avons proposé pour les états $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ et $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$, c'est-à-dire leur implication dans la photoréactivité de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Cette mise en évidence directe de la présence et de l'évolution des états ^3MC par Onda permet également d'imaginer une application de ses conditions opératoires dans les techniques de spectroscopie précédemment présentées, en particulier la spectroscopie XAS où les états ^3MC montrent une signature bien distincte de celle de l'état $^3\text{MLCT}$.

Conclusion

L'exploration de la surface d'énergie potentielle triplet du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a permis de révéler que cette surface est bien plus complexe que ce qu'on imaginait jusqu'ici, avec la mise en lumière de l'existence d'un véritable « bassin » MC. Ce bassin MC est constitué, au moins, de l'état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ et de deux conformères : $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ et $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$, très proches en énergie du premier. Ces derniers présentent des caractéristiques structurales (élongations vers un ligand bpy, ouverture d'un quadrant) semblant prédisposer le système à des phénomènes de photoréactivité.

L'analyse NBO des différents minima du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a montré de fortes disparités dans les propriétés électroniques des ligands bpy suivant la nature de l'état considéré mais également une différenciation importante des ligands au sein d'un même état. L'étude des conversions internes sur la surface triplet par la méthode Nudged Elastic Band a révélé des barrières très faibles, inférieures à 3 kcal.mol^{-1} , entre les états ^3MC et les simulations en dynamique moléculaire ont permis d'observer de nombreux échanges entre les états $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ et $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ dépendants de la température.

L'essor et le perfectionnement des méthodes de spectroscopie résolues en temps a récemment permis l'observation directe ou indirecte d'états ^3MC dans les complexes de ruthénium. Nous avons donc proposé, à la lueur de la découverte de ces nouveaux états ^3MC , de simuler les signatures spectrales de tous les états triplets connus de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pour différentes méthodes de spectroscopie. Nos simulations ont montré que si les différents états ^3MC étaient parfois difficilement distinguables les uns des autres, ils montraient des signatures spectrales propres à leur nature électronique, différentes de celles de l'état $^3\text{MLCT}$. Nous avons réalisé ces simulations dans le but de compléter, d'aider à interpréter, voire même de guider de futures études expérimentales sur le sujet. La comparaison entre les spectres simulés des états ^3MC et la spectroscopie TR-IR réalisée par K. Onda semble également confirmer le lien entre ces états et les phénomènes de photoréactivité. Il convient donc maintenant d'étudier plus en détail les mécanismes à l'œuvre derrière ces phénomènes.

Bibliographie

- (1) Van Houten, J.; Watts, R. J. Temperature Dependence of the Photophysical and Photochemical Properties of the Tris(2,2'-Bipyridyl)Ruthenium(II) Ion in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (16), 4853–4858.
- (2) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. Photochemistry of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Solvent Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583–5590.
- (3) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 85–277.
- (4) Thompson, D. W.; Wishart, J. F.; Brunschwig, B. S.; Sutin, N. Efficient Generation of the Ligand Field Excited State of Tris-(2,2'-Bipyridine)-Ruthenium(II) through Sequential Two-Photon Capture by $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ or Electron Capture by $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (35), 8117–8122.
- (5) Durham, B.; Caspar, J. V.; Nagle, J. K.; Meyer, T. J. Photochemistry of Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(2+) Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (18), 4803–4810.
- (6) Van Houten, J.; Watts, R. J. Photochemistry of Tris(2,2'-Bipyridyl)Ruthenium(II) in Aqueous Solutions. *Inorg. Chem.* **1978**, *17* (12), 3381–3385.
- (7) Zhang, R.; Ye, Z.; Yin, Y.; Wang, G.; Jin, D.; Yuan, J.; Piper, J. A. Developing Red-Emissive Ruthenium(II) Complex-Based Luminescent Probes for Cellular Imaging. *Bioconjug. Chem.* **2012**, *23* (4), 725–733.
- (8) Zhang, R.; Ye, Z.; Song, B.; Dai, Z.; An, X.; Yuan, J. Development of a Ruthenium(II) Complex-Based Luminescent Probe for Hypochlorous Acid in Living Cells. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (18), 10325–10331.
- (9) Boynton, A. N.; Marcélis, L.; McConnell, A. J.; Barton, J. K. A Ruthenium(II) Complex as a Luminescent Probe for DNA Mismatches and Abasic Sites. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (14), 8381–8389.
- (10) Grätzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1788–1798.
- (11) Knoll, J. D.; Turro, C. Control and Utilization of Ruthenium and Rhodium Metal Complex Excited States for Photoactivated Cancer Therapy. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 282–283, 110–126.
- (12) Mari, C.; Pierroz, V.; Ferrari, S.; Gasser, G. Combination of Ru(II) Complexes and Light: New Frontiers in Cancer Therapy. *Chem. Sci.* **2015**, *6* (5), 2660–2686.
- (13) Szaciłowski, K. Digital Information Processing in Molecular Systems. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (9), 3481–3548.
- (14) Andréasson, J.; Pischel, U. Smart Molecules at Work—Mimicking Advanced Logic Operations. *Chem Soc Rev* **2010**, *39* (1), 174–188.
- (15) Feringa, B. L. The Art of Building Small: From Molecular Switches to Molecular Motors. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (18), 6635–6652.
- (16) Sanz García, J.; Talotta, F.; Alary, F.; Dixon, I.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. A Theoretical Study of the N to O Linkage Photoisomerization Efficiency in a Series of Ruthenium Mononitrosyl Complexes. *Molecules* **2017**, *22* (10), 1667.
- (17) Talotta, F.; Heully, J.-L.; Alary, F.; Dixon, I. M.; González, L.; Boggio-Pasqua, M. Linkage Photoisomerization Mechanism in a Photochromic Ruthenium Nitrosyl Complex: New Insights from an MS-CASPT2 Study. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13* (12), 6120–6130.
- (18) Sanz García, J.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Dixon, I. M.; Malfant, I.; Heully, J.-L. Establishing the Two-Photon Linkage Isomerization Mechanism in the Nitrosyl Complex $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ by DFT and TDDFT. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (17), 8310–8318.
- (19) Alary, F.; Heully, J.-L.; Bijeire, L.; Vicendo, P. Is the $^3\text{MLCT}$ the Only Photoreactive State of Polypyridyl Complexes? *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (8), 3154–3165.

- (20) Göttle, A. J.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Dixon, I. M.; Heully, J.-L.; Bahreman, A.; Askes, S. H. C.; Bonnet, S. Pivotal Role of a Pentacoordinate ^3MC State on the Photocleavage Efficiency of a Thioether Ligand in Ruthenium(II) Complexes: A Theoretical Mechanistic Study. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (9), 4448–4456.
- (21) Welby, C. E.; Rice, C. R.; Elliott, P. I. P. Unambiguous Characterization of a Photoreactive Ligand-Loss Intermediate. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (41), 10826–10829.
- (22) Welby, C. E.; Armitage, G. K.; Bartley, H.; Wilkinson, A.; Sinopoli, A.; Uppal, B. S.; Rice, C. R.; Elliott, P. I. P. Photochemistry of Ru^{II} 4,4'-Bi-1,2,3-Triazolyl (btz) Complexes: Crystallographic Characterization of the Photoreactive Ligand-Loss Intermediate *trans*-[Ru(bpy)(κ^2 -btz)(κ^1 -btz)(NCMe)] $^{2+}$. *Chem. - Eur. J.* **2014**, 20 (27), 8467–8476.
- (23) Scattergood, P. A.; Khushnood, U.; Tariq, A.; Cooke, D. J.; Rice, C. R.; Elliott, P. I. P. Photochemistry of [Ru(pytz)(btz) $_2$] $^{2+}$ and Characterization of a κ^1 -btz Ligand-Loss Intermediate. *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (15), 7787–7796.
- (24) Dixon, I. M.; Heully, J.-L.; Alary, F.; Elliott, P. I. P. Theoretical Illumination of Highly Original Photoreactive ^3MC States and the Mechanism of the Photochemistry of Ru(II) Tris(Bidentate) Complexes. *Phys Chem Chem Phys* **2017**, 19 (40), 27765–27778.
- (25) Soupart, A.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Elliott, P. I. P.; Dixon, I. M. Exploration of Uncharted ^3PES Territory for [Ru(bpy) $_3$] $^{2+}$: A New ^3MC Minimum Prone to Ligand Loss Photochemistry. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (6), 3192–3196.
- (26) Glendening, E. D.; Landis, C. R.; Weinhold, F. Natural Bond Orbital Methods. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2 (1), 1–42.
- (27) Weinhold, F.; Landis, C. R.; Glendening, E. D. What Is NBO Analysis and How Is It Useful? *Int. Rev. Phys. Chem.* **2016**, 35 (3), 399–440.
- (28) Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. Canonical Sampling through Velocity Rescaling. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126 (1), 014101.
- (29) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, 27 (15), 1787–1799.
- (30) Berera, R.; van Grondelle, R.; Kennis, J. T. M. Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy: Principles and Application to Photosynthetic Systems. *Photosynth. Res.* **2009**, 101 (2–3), 105–118.
- (31) Hewitt, J. T.; Vallett, P. J.; Damrauer, N. H. Dynamics of the $^3\text{MLCT}$ in Ru(II) Terpyridyl Complexes Probed by Ultrafast Spectroscopy: Evidence of Excited-State Equilibration and Interligand Electron Transfer. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116 (47), 11536–11547.
- (32) Sun, Q.; Mosquera-Vazquez, S.; Lawson Daku, L. M.; Guénée, L.; Goodwin, H. A.; Vauthey, E.; Hauser, A. Experimental Evidence of Ultrafast Quenching of the $^3\text{MLCT}$ Luminescence in Ruthenium(II) Tris-Bipyridyl Complexes via a ^3dd State. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (37), 13660–13663.
- (33) Cadranet, A.; Pieslinger, G. E.; Tongying, P.; Kuno, M. K.; Baraldo, L. M.; Hodak, J. H. Spectroscopic Signatures of Ligand Field States in {Ru(II)(imine)} Complexes. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (13), 5464–5475.
- (34) Henry, W.; Coates, C. G.; Brady, C.; Ronayne, K. L.; Matousek, P.; Towrie, M.; Botchway, S. W.; Parker, A. W.; Vos, J. G.; Browne, W. R.; et al. The Early Picosecond Photophysics of Ru(II) Polypyridyl Complexes: A Tale of Two Timescales. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112 (20), 4537–4544.
- (35) de Groot, F. High-Resolution X-Ray Emission and X-Ray Absorption Spectroscopy. *Chem. Rev.* **2001**, 101 (6), 1779–1808.
- (36) Bressler, C.; Chergui, M. Ultrafast X-Ray Absorption Spectroscopy. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (4), 1781–1812.
- (37) Gawelda, W.; Johnson, M.; de Groot, F. M. F.; Abela, R.; Bressler, C.; Chergui, M. Electronic and Molecular Structure of Photoexcited [Ru $^{\text{II}}$ (bpy) $_3$] $^{2+}$ Probed by Picosecond X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (15), 5001–5009.

- (38) Van Kuiken, B. E.; Huse, N.; Cho, H.; Strader, M. L.; Lynch, M. S.; Schoenlein, R. W.; Khalil, M. Probing the Electronic Structure of a Photoexcited Solar Cell Dye with Transient X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (12), 1695–1700.
- (39) Van Kuiken, B. E.; Valiev, M.; Daifuku, S. L.; Bannan, C.; Strader, M. L.; Cho, H.; Huse, N.; Schoenlein, R. W.; Govind, N.; Khalil, M. Simulating Ru L₃-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy with Time-Dependent Density Functional Theory: Model Complexes and Electron Localization in Mixed-Valence Metal Dimers. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (21), 4444–4454.
- (40) Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (9), 1057.
- (41) Pantazis, D. A.; Chen, X.-Y.; Landis, C. R.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (6), 908–919.
- (42) Pantazis, D. A.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for the Actinides. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7* (3), 677–684.
- (43) Pantazis, D. A.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for the Lanthanides. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5* (9), 2229–2238.
- (44) Pantazis, D. A.; Neese, F. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for the 6p Elements. *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131* (11), 1292.
- (45) Reiher, M. Douglas–Kroll–Hess Theory: A Relativistic Electrons-Only Theory for Chemistry. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116* (1–3), 241–252.
- (46) Mukuta, T.; Tanaka, S.; Inagaki, A.; Koshihara, S.; Onda, K. Direct Observation of the Triplet Metal-Centered State in [Ru(bpy)₃]²⁺ Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *ChemistrySelect* **2016**, *1* (11), 2802–2807.
- (47) Mukuta, T.; Fukazawa, N.; Murata, K.; Inagaki, A.; Akita, M.; Tanaka, S.; Koshihara, S.; Onda, K. Infrared Vibrational Spectroscopy of [Ru(bpy)₂(bpm)]²⁺ and [Ru(bpy)₃]²⁺ in the Excited Triplet State. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (5), 2481–2490.
- (48) Omberg, K. M.; Schoonover, J. R.; Treadway, J. A.; Leasure, R. M.; Dyer, R. B.; Meyer, T. J. Mid-Infrared Spectrum of [Ru(bpy)₃]^{2+*}. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (30), 7013–7018.

Chapitre 3 : Etude mécanistique d'une réaction de photosubstitution sur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + 2 \text{ MeCN} \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})_2]^{2+} + \text{bpy}$

Introduction

La photoréactivité des complexes de métaux de transition représente un champ d'étude extrêmement important, car comprendre ces phénomènes permet de choisir des composés pour minimiser une action potentiellement délétère dans les applications mettant en œuvre les propriétés photophysiques des complexes. Mais la photoréactivité des complexes peut également être désirée, notamment pour des applications médicales avec la photolibération d'un composé à activité biologique, avec par exemple les molécules libérant des molécules de monoxyde de carbone (photoCORMs)¹⁻³ ou de monoxyde d'azote.^{4,5} La photolibération d'un ligand est parfois aussi utilisée pour déprotéger un complexe présentant lui-même une activité biologique, notamment pour la chimiothérapie photoactivée (PACT).⁶⁻⁸ Si la photoréactivité de ces complexes englobe également les processus de photoisomérisation (*cis/trans*,⁹ *fac/mer*,¹⁰ Δ/Λ ¹¹), nous nous concentrerons dans ce chapitre sur l'étude d'un mécanisme de photosubstitution dans $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Ce type de réactivité a été intensivement étudié dans le cadre de la photolibération ou la photosubstitution de ligand monodentes (CO , NO , CN^- , etc...),¹²⁻¹⁴ mais est très marginale pour des ligands bidentes. Pour ces derniers, nous avons présenté l'étude réalisée avec Paul Elliott dans le chapitre précédent et pour des complexes plus proches de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, on peut citer les études réalisées par les équipes de S. Tachiyashiki,^{15,16} d'E. Glazer^{17,18} et de R. W. Larsen¹⁹ sur la photolibération ciblée d'un ligand 6,6'-diméthyl-2,2'-bipyridine ou 2,2'-biquinoline dans des complexes $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N}')]^{2+}$. Bien que ces réactions soient décrites comme se faisant *via* les états ^3MC de ces complexes, ceux-ci n'y sont pas caractérisés. De même, très peu d'études mécanistiques ont été menées pour rationaliser ces processus, la grande majorité des études se limitant à attribuer un rôle qualitatif, dissociatif ou photoréactif, aux états ^3MC sans pour autant caractériser davantage ces états (Figure 62).

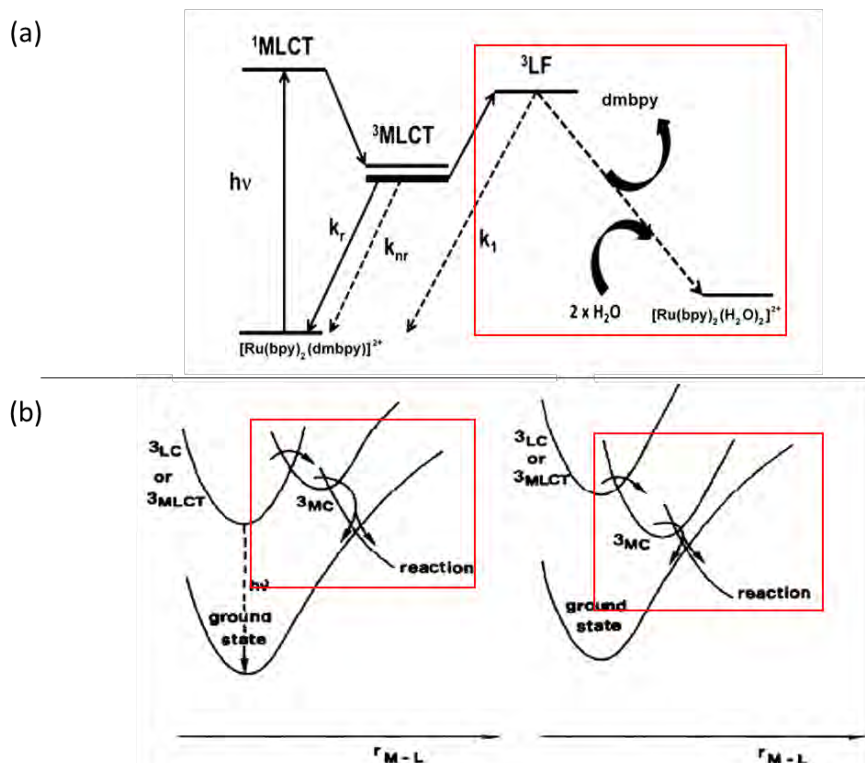


Figure 62 : Représentations utilisées pour illustrer le rôle des états ^3MC dans les complexes polypyridyles de ruthénium : (a) Diagramme de Jablonski¹⁹ (b) Surface d'énergie potentielle²⁰

On peut citer, de manière exhaustive, les études qui proposent une caractérisation de ces états avec celles de L. Salassa,²¹ A. B. P. Lever,²² C. Turro,²³ G. Stavros²⁴ ou encore K. Morokuma²⁵ pour la photolibération de ligands *monodentes*. G. Stavros *et al.* ont notamment étudié la photosubstitution d'un ligand nicotinamide (NA) par une molécule d'eau dans le complexe $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NA})_2]^{2+}$, avec la formation d'un intermédiaire pentacoordiné à partir d'un état singulet ^1MC via une intersection conique. L'équipe de K. Morokuma a quant à elle envisagé la décooordination d'une molécule d'eau lors de la réaction de photoisomérisation *trans/cis* du complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($\text{pynp} = 2\text{-(2-pyridyl)-1,8-naphthyridine}$). Dans ce mécanisme (Figure 63), la décooordination du ligand est permise par un état ^3MC , ce qui induit la création d'un état pentacoordiné qui va pouvoir s'isomériser pour ensuite, via un point de croisement singulet/triplet, former une espèce singulet pentacoordinée qui va réagir avec une molécule d'eau pour former le produit.

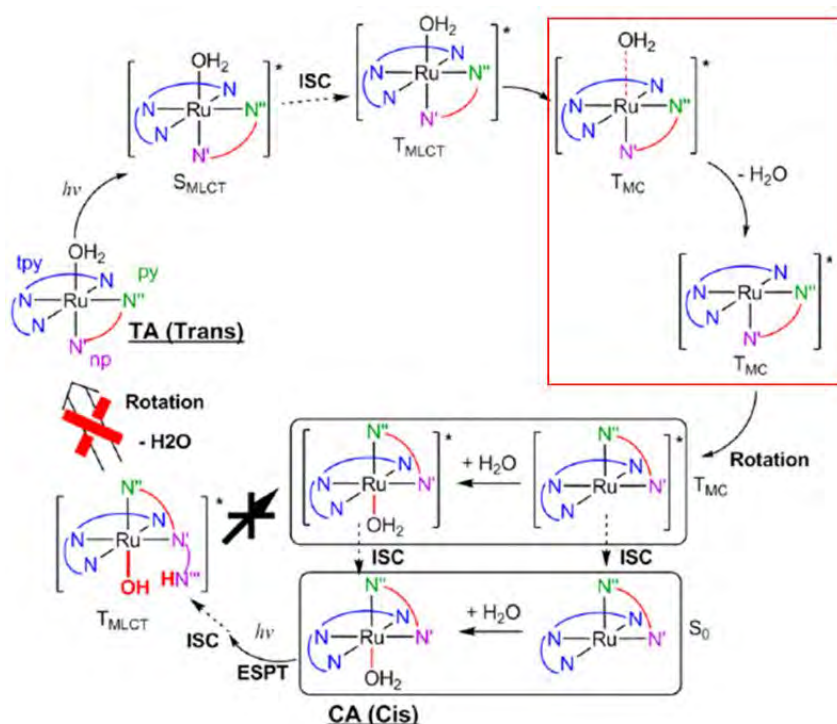
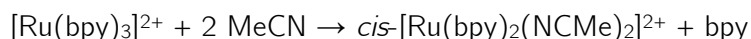


Figure 63 : Mécanisme de photoisomérisation trans/cis de $[Ru(tpy)(pynp)(OH_2)]^{2+}$ proposé par K. Morokuma²⁵

On peut imaginer un rôle similaire pour les deux nouveaux états 3MC de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ que nous avons présentés dans le chapitre précédent : les états $^3MC_{pro-trans}$ et $^3MC_{pro-cis}$, dans le but de proposer des états responsables des phénomènes de photoréactivité dans le complexe. Dans ce chapitre, nous définirons plus précisément le rôle de ces états en proposant une étude mécanistique de la réaction modèle entre le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ et l'acétonitrile :



Cette réaction est une réaction modèle car expérimentalement, la réactivité de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ a principalement été étudiée pour former des dérivés chloro ou aqua.²⁶⁻²⁸ Nous avons choisi l'acétonitrile comme ligand coordonnant car cette molécule est aprotique, il y a donc moins d'interaction entre les molécules de solvant que dans l'eau, ce qui permet de ne considérer qu'une seule molécule d'acétonitrile pour modéliser les réactions, assortie d'un modèle implicite de solvation (CPCM). De plus, l'acétonitrile ne possède qu'un seul doublet non liant, ce qui facilite l'analyse des interactions entre ce doublet et le métal. Enfin, c'est une molécule neutre, il y a donc conservation de la charge tout au long de la réaction, ce qui permet une comparaison des différents états impliqués dans le mécanisme. Cette molécule est donc un bon modèle pour étudier la photoréactivité du complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$.

Pour ce mécanisme, nous avons considéré l'hypothèse proposée par Meyer²⁹ ou Sutin³⁰ qui proposent l'intervention d'un photoproduit intermédiaire comportant un ligand bpy monodente

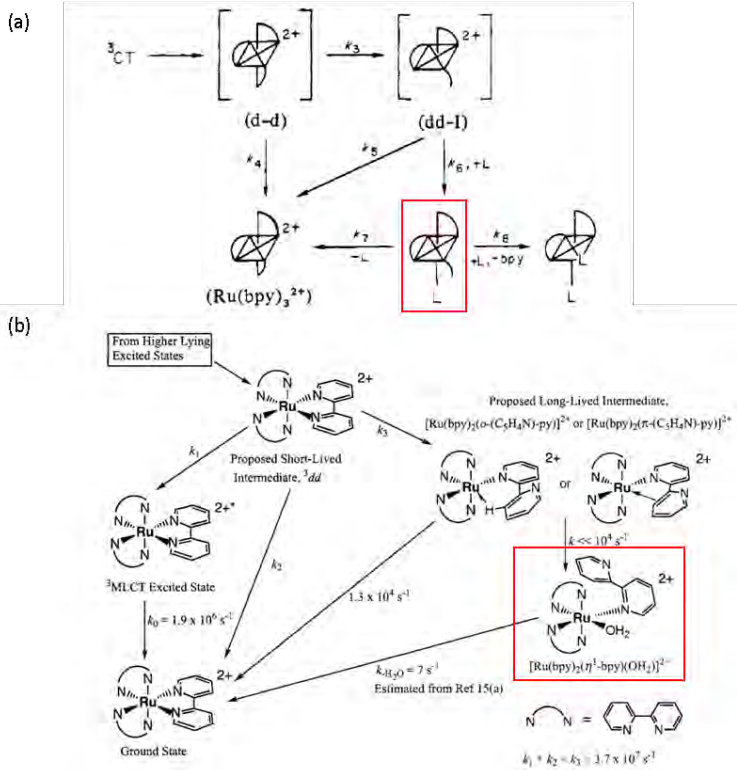
caractérisation d'un tel composé pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{btz})_2]^{2+}$.³¹

Figure 64 : Mécanismes de photosubstitution de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ proposés par (a) T.J. Meyer²⁹ (b) N. Sutin,³⁰ les photoproduits intermédiaires présentant un ligand bpy monodente sont encadrés en rouge

On propose dans cette étude un mécanisme de décooordination du ligand bpy, avec dans un premier temps la formation de ce photoproduit intermédiaire, puis la formation du photoproduit bis-substitué (Figure 65). Dans le cas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, le photoproduit majoritaire est l'isomère *cis*, mais on proposera dans ce chapitre un mécanisme de formation pour les deux photoproduits possibles : *cis* et *trans*.

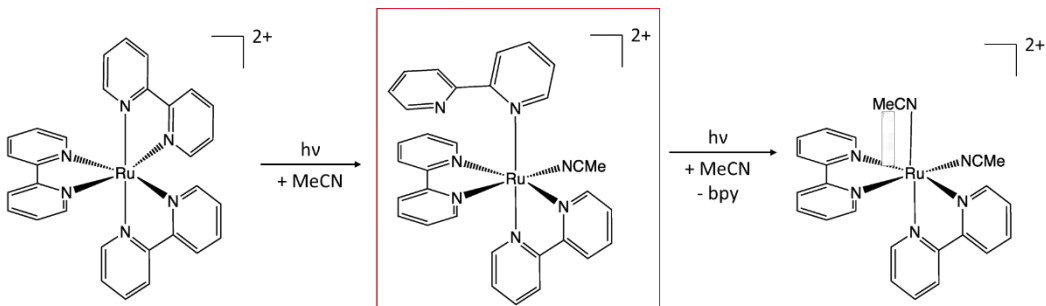


Figure 65 : Schéma réactionnel pour la photosubstitution séquentielle d'un ligand bpy par deux molécules d'acétonitrile

Dans ce chapitre, seront présentés différents états le long du mécanisme de photoréactivité étudié. La structure de ces états pourra inclure un nombre différent de ligands bipyridine et acétonitrile. Ainsi, pour faciliter la discussion, nous instaurons une nomenclature commune pour ces états utilisant les préfixes présentés dans le Tableau 11, suivis de la nature de l'état considéré (GS, MLCT, MC ou MECP) ainsi que la notation *cis* ou *trans*, désignant le photoproduit auquel mène l'état. Tous les états GS sont des états singulets couches fermées, tous les états MLCT et MC sont des états triplets et tous les points de croisement MECP se font entre surfaces singulets et triplets.

Tableau 11 : Nomenclature

Monde	Formule chimique
B3	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$
$\kappa^1\text{-B3}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\kappa^1\text{-bpy})]^{2+}$
$\kappa^1\text{-B3A1}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\kappa^1\text{-bpy})(\text{MeCN})]^{2+}$
B2A1	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})]^{2+}$
B2A2	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})_2]^{2+}$

Par exemple, l'état fondamental de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sera désormais désigné par B3-GS alors que le photoproduit *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCMe})_2]^{2+}$ sera nommé B2A2-GS_{cis}. Par commodité, on désignera également les différentes parties du mécanisme comme étant les « mondes » B3, $\kappa^1\text{-B3A1}$, B2A1 et B2A2.

De plus, afin de pouvoir comparer les énergies d'états appartenant à différents mondes, toutes les énergies seront exprimées telles que le système contienne un atome de ruthénium, trois bipyridines et deux molécules d'acétonitrile (Tableau 12)

Tableau 12 : Ajustement de l'énergie des états

Monde	Énergie totale
B3 et $\kappa^1\text{-B3}$	$E(\text{État}) + 2 \times E(\text{MeCN})$
$\kappa^1\text{-B3A1}$	$E(\text{État}) + E(\text{MeCN})$
B2A1	$E(\text{État}) + E(\text{bpy}) + E(\text{MeCN})$
B2A2	$E(\text{État}) + E(\text{bpy})$

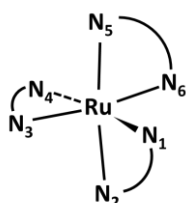


Figure 66 : Numérotation des atomes d'azote

La numérotation instaurée au chapitre précédent sera également utilisée dans celui-ci, la bpy qui sera décoordinée étant la bpy 5-6 (Figure 66). Les atomes d'azote des molécules d'acétonitrile qui se coordinent au ruthénium seront nommés N_a pour la première molécule qui réagit et N_b pour la seconde.

Pour la description des mécanismes au cours de ce chapitre, nous procéderons par étapes, en commençant par caractériser les différents protagonistes impliqués pour ensuite étudier les connexions entre ces états. Cette description des différentes étapes élémentaires permettra de dresser un mécanisme global pour la formation des photoproduits.

I. Exploration de la surface singulet couches fermées

Avant d'étudier les états excités permettant à la réaction de substitution de se faire photochimiquement, nous allons tout d'abord caractériser l'intégralité des espèces singulet à couches fermées impliquées dans le mécanisme, c'est-à-dire les photoproduits intermédiaires et finaux ainsi que leurs précurseurs respectifs. Nous considérerons dans un premier temps que les espèces pouvant réagir avec l'acétonitrile, qui est singulet à l'état fondamental, sont-elles aussi des singulets à couches fermées. Nous présenterons également la caractérisation des différentes étapes impliquant ces états pour construire un profil thermique de cette réaction qui servira ensuite de base à l'étude des processus photochimiques.

1. Formation de l'état κ^1 -B3A1-GS_{trans}

Nous avons présenté au chapitre précédent un photoproduit intermédiaire comportant un ligand btz monodente, isolé et cristallisé pour la première fois par Paul Elliott,³¹ lors d'une réaction de photosubstitution dans des complexes du type $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{btz})_2]^{2+}$. Le produit *trans* est minoritaire dans le cas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mais du fait de la disponibilité de ces données expérimentales, nous nous sommes d'abord intéressés à ce photoproduit pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Pour cela, nous caractériserons d'abord le photoproduit intermédiaire *trans*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\kappa^1\text{-bpy})(\text{NCMe})]^{2+}$ et son mécanisme de formation avant de s'intéresser à l'isomère *cis*.

a. Photoproduit intermédiaire : état κ^1 -B3A1-GS_{trans}

Nous avons construit la géométrie de cet état à partir de la structure de l'état B3-MC_{pro-trans} en ouvrant l'angle N₂-Ru-N₃ à 130°, en augmentant la distance Ru-N₅, qui est l'atome d'azote qui se décoordine, et en ajoutant une molécule d'acétonitrile dans le quadrant inférieur formé par les bpy 1-2 et 3-4. En optimisant un état singulet, on obtient la structure montrée en Figure 67.

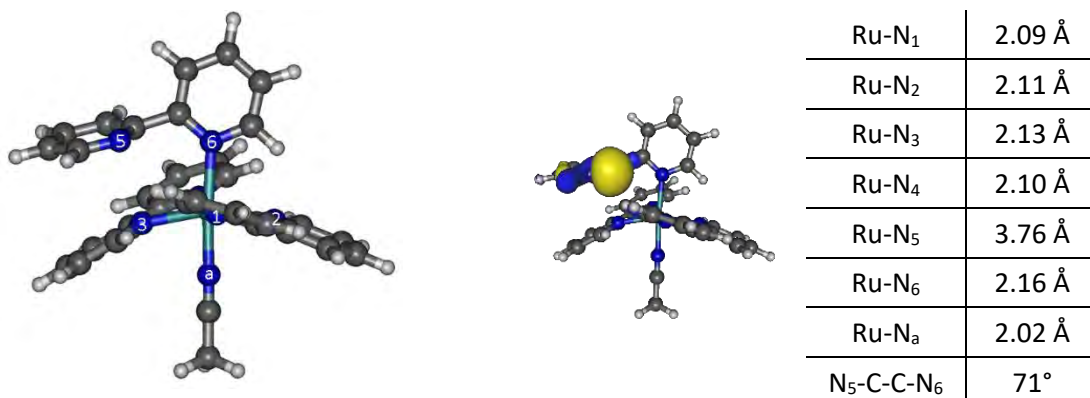


Figure 67 : Structure, doublet non liant porté par l'atome N₅ et paramètres géométriques importants de l'état κ^1 -B3A1-GS_{trans}

Dans la structure de l'état κ^1 -B3A1-GS_{trans}, la sphère de coordination du métal forme un octaèdre quasiment parfait avec l'atome d'azote N₆ en *trans* de l'acétonitrile. La distance Ru-N₅ est de 3.76 Å, l'azote N₅ n'est donc plus coordonné au métal. Pour s'en assurer, on peut visualiser l'orbitale portée par cet atome qui correspond à un doublet non liant, sans interaction avec le ruthénium. Afin de conserver le ligand 5-6 monodente avec une distance Ru-N₅ aussi importante, on observe une rupture de la planéité de la bpy 5-6 avec un angle dièdre N₅-C-C-N₆ de 71°. Cet état est situé 22 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état fondamental B3-GS.

b. Précurseur : état κ^1 -B3-GS_{trans}

Il a été proposé que la photosubstitution d'un ligand bpy par deux molécules se fassent selon un mécanisme dissociatif et donc que la formation du photoproduit intermédiaire [Ru(bpy)₂(κ^1 -bpy)(NCMe)]²⁺ soit due à la réaction entre le solvant et un intermédiaire réactionnel pentacoordiné du type [Ru(bpy)₂(κ^1 -bpy)]²⁺.^{20,29,30} Des structures de ce type ont été caractérisées théoriquement pour des complexes bitriazolyles de ruthénium,³² nous voulons donc vérifier si ces espèces existent pour [Ru(bpy)₃]²⁺. Pour cela, nous avons modifié la structure de l'état κ^1 -B3A1-GS_{trans} où nous avons « effacé » le ligand acétonitrile et nous avons optimisé la structure ainsi construite. Nous avons obtenu un complexe pentacoordiné à 16 électrons que l'on nommera κ^1 -B3-GS_{trans}, montré en Figure 68.

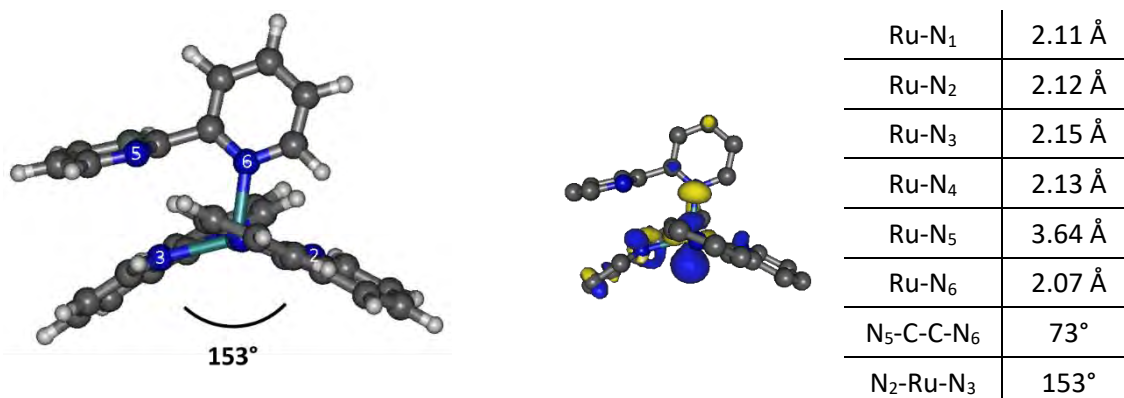


Figure 68 : Structure, orbitale métallique vacante la plus basse en énergie et paramètres géométriques importants de l'état $\kappa^1\text{-B3-GS}_{trans}$

On obtient une structure située 50 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état B3-GS où le ligand bpy monodente présente des paramètres géométriques similaires à ceux dans l'état $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{trans}$, avec une distance Ru-N₅ à 3.64 Å et un angle dièdre N₅-C-C-N₆ de 73°. On observe dans cet état un quadrant ouvert similaire à celui présent dans l'état B3-MC_{pro-trans} (121°) et au point de croisement B3-MECP_{trans} (130°) mais avec ici un angle N₂-Ru-N₃ plus important (153°). De plus, on identifie une orbitale métallique dσ* vacante et basse en énergie (LUMO+2) dont le lobe principal est directement orienté dans ce quadrant. Nous présageons que cette lacune va pouvoir interagir avec le doublet non liant de l'acétonitrile pour former la liaison Ru-NCMe.

La distance Ru-N la plus courte est Ru-N₆ car l'atome N₆ est en *trans* de la lacune électronique, l'interaction métal-ligand est donc plus forte pour Ru-N₆ que pour les autres. On remarque que les quatre autres Ru-N sont légèrement plus longues (2.11 – 2.15 Å) que la normale.

Nous nous intéressons ici au devenir de cette espèce $\kappa^1\text{-B3-GS}_{trans}$, à commencer par la réaction entre l'espèce $\kappa^1\text{-B3-GS}_{trans}$ et une molécule d'acétonitrile pour former le photoproduit intermédiaire $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{trans}$.

c. *Coordination de l'acétonitrile sur l'espèce pentacoordinée pour former le photoproduit intermédiaire : $\kappa^1\text{-B3-GS}_{trans} + \text{MeCN} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1-GS}_{trans}$*

Pour quantifier les barrières des réactions $\kappa^1\text{-B3-GS} + \text{MeCN} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1-GS}$, nous avons réalisé des calculs NEB vers les états $\kappa^1\text{-B3A1-GS}$ depuis des structures construites à la main, où on adjoint une molécule d'acétonitrile à la structure $\kappa^1\text{-B3-GS}_{trans}$ (Figure 69). On place cette molécule d'acétonitrile à une distance où elle n'a pas d'interaction avec le complexe, ici à 5 Å du métal. On s'en assure en vérifiant que la différence d'énergie entre la structure ainsi construite et la somme des énergies des espèces isolées est négligeable. L'une des extrémités utilisées pour le calcul NEB est donc artificielle, mais on estime que le modèle ainsi créé est

raisonnable de par les avantages évoqués sur l'utilisation de l'acétonitrile. Ce calcul est comparable à un calcul de scan relaxé, à la différence qu'ici, la coordonnée suivie est définie par l'interpolation entre les structures avant d'être optimisée. Cette stratégie permet de suivre une coordonnée complexe sans que l'utilisateur n'ait à la définir explicitement : distance Ru-NCMe, distance Ru-N₅, angle d'ouverture du quadrant, angle dièdre de la bpy monodente, etc... Ainsi calculée, cette réaction ne présente pas de barrière.

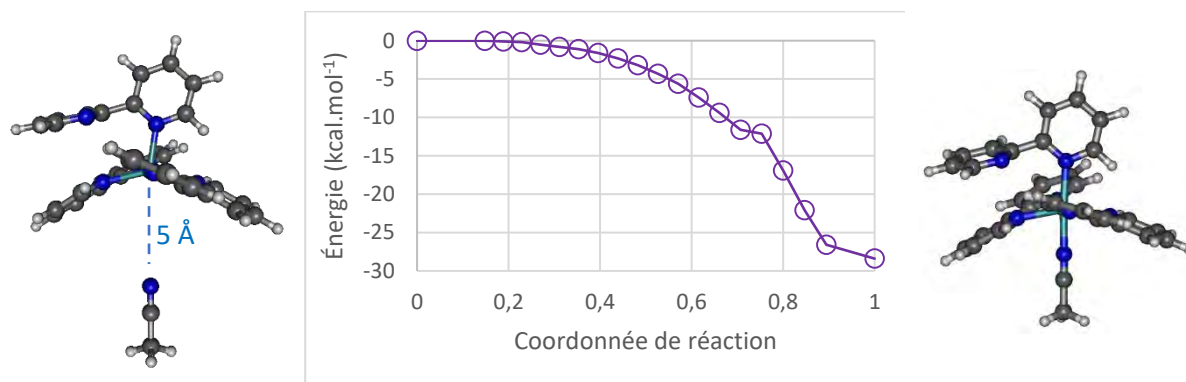


Figure 69 : Profil énergétique de la réaction $\kappa^1\text{-B3-GS}_{\text{trans}} + \text{MeCN} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1-GS}_{\text{trans}}$

On explique cette absence de barrière par la nature de l'espèce $\kappa^1\text{-B3-GS}_{\text{trans}}$. Dans cette dernière le métal est pentacoordiné, c'est donc un complexe à 16 électrons, électrophile, présentant une orbitale métallique vacante dans le quadrant ouvert. On peut donc imaginer que cet état est très réactif et que sa durée de vie en présence d'espèces nucléophiles (solvant coordonnant, anions) est très faible.

d. Recombinaison de la bpy κ^1 : $\kappa^1\text{-B3-GS}_{\text{trans}} \rightarrow \text{B3-GS}$

L'état $\kappa^1\text{-B3-GS}_{\text{trans}}$ peut également voir sa bpy κ^1 se recoordiner pour ainsi reformer l'état fondamental B3-GS. Pour caractériser l'énergie mise en jeu pour cette conversion, nous avons effectué un calcul NEB entre les deux structures optimisées (Figure 70).

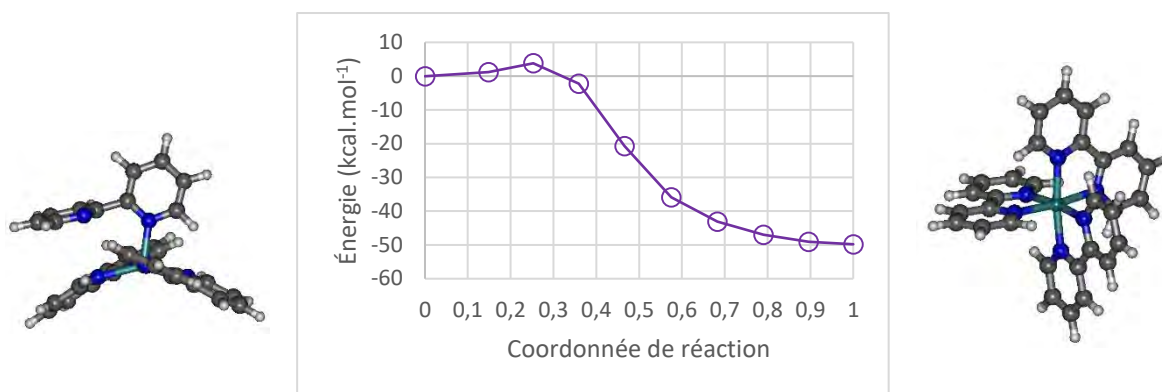


Figure 70 : Profil énergétique de la conversion $\kappa^1\text{-B3-GS}_{trans} \rightarrow \text{B3-GS}$

La conversion $\kappa^1\text{-B3-GS}_{trans} \rightarrow \text{B3-GS}$ présente une faible barrière de 4 kcal.mol⁻¹, ce qui indiquerait qu'en plus de pouvoir réagir avec une molécule d'acétonitrile pour former le photoproduit intermédiaire, cet état $\kappa^1\text{-B3-GS}_{trans}$ peut retourner aisément vers l'état fondamental, comme proposé par T. J. Meyer²⁹ ou N. Sutin.³⁰

e. *Formation thermique du produit intermédiaire : $\text{B3-GS} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1-GS}_{trans}$*

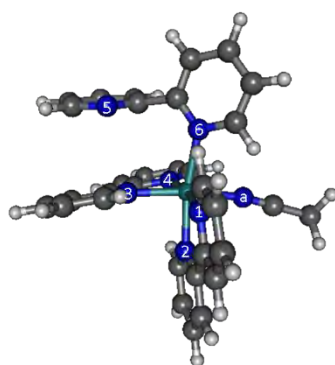
On peut également envisager une réaction directe entre l'état fondamental et l'acétonitrile pour former l'intermédiaire $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{trans}$. Pour évaluer la barrière d'une telle réaction, nous avons construit une structure $\text{B3-GS} + \text{MeCN}$ de la même façon que pour la structure $\kappa^1\text{-B3-GS}_{trans} + \text{MeCN}$ et nous avons réalisé un calcul NEB. Nous avons obtenu une barrière d'énergie pour cette réaction de 48 kcal.mol⁻¹, similaire à celle de la réaction $\text{B3-GS} \rightarrow \kappa^1\text{-B3-GS}_{trans}$, ce qui montre bien que la coordination thermique de l'acétonitrile sur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ n'est pas possible. On évalue également la barrière retour de cette réaction, permettant la décooordination thermique de l'acétonitrile et le retour à l'état fondamental, à 31 kcal.mol⁻¹. Cette valeur élevée peut représenter un retour lent aux réactifs de départ, c'est ce qui est observé pour les intermédiaires $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{btz})(\kappa^1\text{-btz})(\text{MeCN})]^{2+}$ isolés et caractérisés par Paul Elliott,³¹ qui ont montré une lente décooordination thermique, sur plusieurs jours, de la molécule d'acétonitrile avec un retour vers le réactif $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{btz})_2]^{2+}$.

2. Formation de l'état $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{cis}$

Après avoir caractérisé la formation de l'isomère *trans* du photoproduit intermédiaire, nous nous appuyons sur ces résultats pour nous guider dans la caractérisation de l'isomère *cis*, le photoproduit final B2A2-GS_{cis} étant formé préférentiellement dans $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

a. Photoproduit intermédiaire : état κ^1 -B3A1-GS_{cis}

Afin d'obtenir le photoproduit intermédiaire κ^1 -B3A1-GS_{cis}, nous avons modifié la structure de l'état κ^1 -B3-GS_{trans} en effectuant une rotation de la bpy 1-2 afin de créer un quadrant entre celle-ci et la bpy 5-6 et en ajoutant un ligand acétonitrile en *cis* de l'azote N₆. Après optimisation, nous avons obtenu une structure (Figure 71) située 14 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état B3-GS.



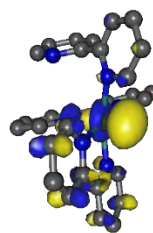
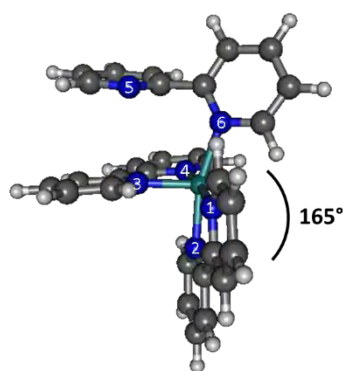
Ru-N ₁	2.09 Å
Ru-N ₂	2.07 Å
Ru-N ₃	2.06 Å
Ru-N ₄	2.07 Å
Ru-N ₅	3.99 Å
Ru-N ₆	2.17 Å
Ru-N _a	2.04 Å
N ₅ -C-C-N ₆	83°

Figure 71 : Structure et paramètres géométriques importants de l'état κ^1 -B3A1-GS_{cis}

Cette structure présente un ligand bpy monodente dont la géométrie est proche de celle observée pour l'intermédiaire *trans*, avec une distance Ru-N₅ de 3.99 Å et un angle dièdre entre les deux fragments pyridines de 83°.

b. Précurseur : état κ^1 -B₃-GS_{cis}

Nous avons également vérifié l'existence d'une structure pentacoordinée [Ru(bpy)₂(κ^1 -bpy)]²⁺ présentant un quadrant ouvert en *cis* du ligand bpy κ^1 . Pour cela, comme pour l'état κ^1 -B3-GS_{trans}, nous avons modifié la structure de l'état κ^1 -B3A1-GS_{cis} en retirant l'acétonitrile et une optimisation nous a menés à l'état κ^1 -B3-GS_{cis} (Figure 72), qui est un complexe à 16 électrons.



Ru-N ₁	2.09 Å
Ru-N ₂	2.07 Å
Ru-N ₃	1.97 Å
Ru-N ₄	2.06 Å
Ru-N ₅	3.83 Å
Ru-N ₆	2.11 Å
N ₅ -C-C-N ₆	70°
N ₂ -Ru-N ₆	165°

Figure 72 : Structure, orbitale métallique vacante la plus basse en énergie et paramètres géométriques importants de l'état κ^1 -B3-GS_{cis}

La structure de cet état, situé 43 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état fondamental, montre bien une bpy κ^1 et un quadrant défini par l'angle N₂-Ru-N₆ de 165° pouvant permettre l'approche d'une molécule de solvant. On identifie également une orbitale métallique d σ^* vacante et basse en énergie (LUMO+2) pointant vers ce quadrant pouvant interagir avec le doublet non liant de l'acétonitrile. La liaison Ru-N₃ en *trans* de la lacune électronique présente une distance plus courte (1.97 Å) que les autres Ru-N.

c. Réactivité de l'état κ^1 -B3-GS_{cis}

De même que pour l'intermédiaire κ^1 -B3-GS_{trans}, on évalue l'énergie mise en jeu pour la formation du photoproduit intermédiaire *cis* à partir de l'état κ^1 -B3-GS_{cis} en réalisant un calcul NEB pour la réaction κ^1 -B3-GS_{cis} + MeCN \rightarrow κ^1 -B3A1-GS_{cis} (Figure 73), en construisant à la main une structure κ^1 -B3-GS_{cis} + MeCN de la même façon que celle décrite pour la structure κ^1 -B3-GS_{trans} + MeCN.

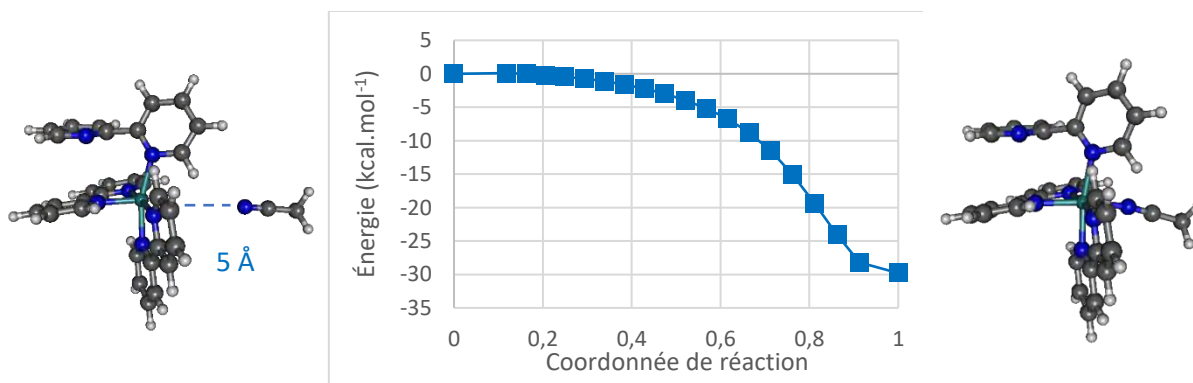


Figure 73 : Profil énergétique de la réaction κ^1 -B3-GS_{cis} + MeCN \rightarrow κ^1 -B3A1-GS_{cis}

Cette réaction ne présente pas de barrière, l'état $\kappa^1\text{-B3-GS}_{cis}$ étant un complexe pentacoordiné à 16 électrons, et donc électrophile, il semble attendu qu'il puisse réagir très facilement avec l'acétonitrile. On évalue également la possibilité pour l'état $\kappa^1\text{-B3-GS}_{cis}$ de revenir à l'état fondamental en réalisant un calcul NEB pour la recombinaison $\kappa^1\text{-B3-GS}_{cis} \rightarrow \text{B3-GS}$ (Figure 74).

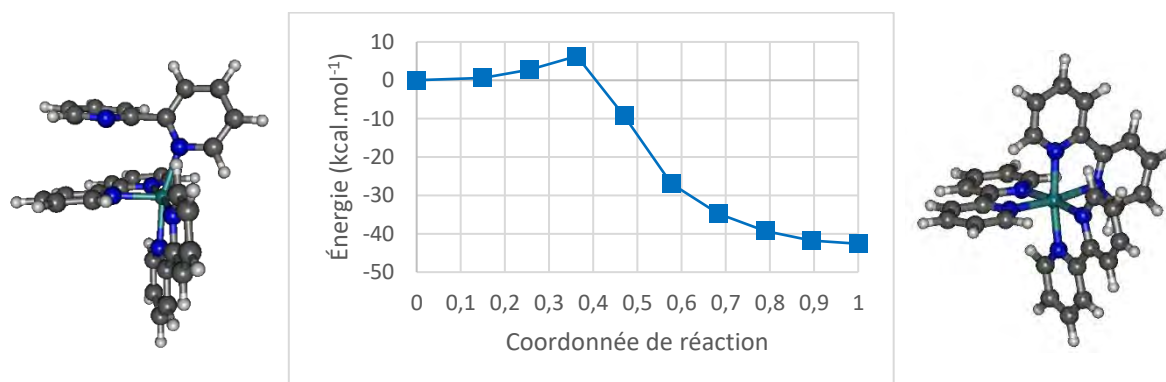


Figure 74 : Profil énergétique de la conversion $\text{B3-GS} \rightarrow \kappa^1\text{-B3-GS}_{cis}$

Cette conversion présente une barrière assez faible de 6 kcal.mol⁻¹, il semble donc possible pour les espèces pentacoordinées $\kappa^1\text{-B3-GS}$ de soit reformer l'état fondamental, soit réagir avec une molécule d'acétonitrile pour former le photoproduit intermédiaire. Une fois ce photoproduit intermédiaire atteint, *cis* ou *trans*, il est difficile de retourner à l'état fondamental par décooordination thermique de l'acétonitrile, les barrières calculées étant d'environ 35 kcal.mol⁻¹.

3. Spectres infrarouges

Après avoir caractérisé ces photoproduits intermédiaires et leurs précurseurs, nous proposons de simuler les spectres infrarouges de ces états afin de déterminer si leur formation pouvait être observée, en lien avec ce qui a été présenté au chapitre précédent sur les états ^3MC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. La présence d'intermédiaires pentacoordinés a notamment pu être mise en évidence grâce à la spectroscopie TR-IR dans une étude réalisée par A. Vlček,¹³ au cours d'une réaction de photosubstitution d'un ligand carbonyle par une molécule d'acétonitrile dans des complexes *trans*(X,X)- $[\text{Ru}(\text{X})_2(\text{CO})_2(\text{bpy})]$ (avec X = Cl, Br ou I) en suivant la variation de la vibration $\nu(\text{CO})$ entre 1900 et 2050 cm⁻¹. Dans ces complexes, ce qui est identifié comme étant l'intermédiaire pentacoordiné apparaît en moins de 2 ps puis est consommé pour former le produit final en 80 ps. Il n'est pas possible de transposer cette gamme de temps aux complexes étudiés ici, cette étude portant sur la décooordination d'un ligand monodente alors que les espèces

pentacoordinées étudiées ici nécessitent la décooordination partielle d'un ligand bidente. À notre connaissance, il n'y a pas à ce jour d'étude publiée ayant évalué le temps nécessaire à la formation d'intermédiaire κ^1 dans ces complexes.

Mais il est intéressant de déterminer si la formation de ces espèces κ^1 -B3 et κ^1 -B3A1 peut compléter ou modifier l'interprétation proposée dans le chapitre précédent (partie IV.3) sur la base des résultats de K. Onda *et al.*³³ En effet, dans notre paradigme, nous proposons que l'évolution temporelle des spectres expérimentaux en conditions réactives soit due à la disparition des états B3-MC_{pro-cis} et B3-MC_{pro-trans}, consommés pour former les photoproduits et que le spectre après réaction corresponde à un mélange d'états B3-MLCT et B3-MC_{classique}, non réactifs. Nous devrions donc pouvoir observer la formation des photoproduits conjointement à la disparition des états MC photoréactifs et nous avons cherché une signature propre à ces espèces κ^1 en TR-IR et s'ils pouvaient être différenciés. En premier lieu, nous avons simulé les spectres de ces états dans la région utilisée pour étudier les états ³MC de [Ru(bpy)₃]²⁺, vers 1600 cm⁻¹, afin de déterminer si les espèces κ^1 absorbent dans cette gamme d'énergie (Figure 75).

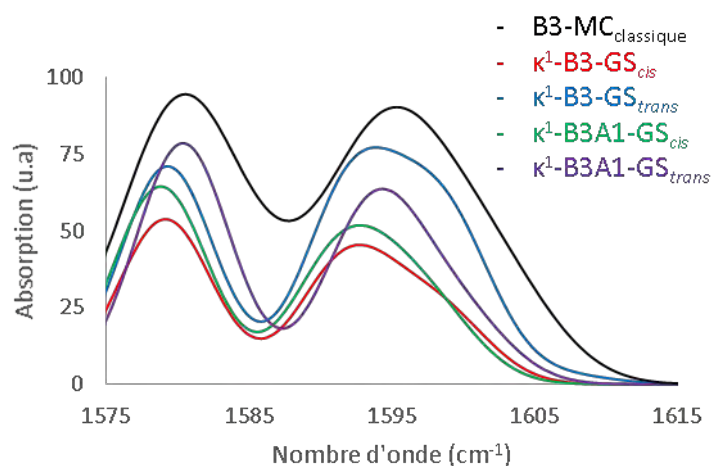


Figure 75 : Spectres IR simulés des états κ^1 -B3, κ^1 -B3A1 et de l'état B3-MC_{classique}

Dans la région proposée par Onda *et al.*, on peut voir que les différents états κ^1 absorbent et présentent des spectres extrêmement similaires, on ne peut donc pas les différencier dans cette gamme d'énergie. Mais on remarque aussi que ces spectres sont également très proches de celui de l'état B3-MC_{classique}, or dans notre interprétation, nous avons attribué la présence d'une queue dans le spectre après réaction au fait qu'une part du système était dans l'état B3-MC_{classique}. On peut désormais envisager que cette queue soit due à la formation de photoproduit intermédiaire. Cette région du spectre se révèle donc encore plus complexe qu'anticipé, comportant la signature

des différents états MC mais également une contribution des intermédiaires pentacoordinés et des photoproduits intermédiaires.

Note : Dans les travaux d'Onda et al., la réaction étudiée est : $[Ru(bpy)_3]^{2+} + 2 Cl^- \rightarrow [Ru(bpy)_2Cl_2] + bpy$. Nous avons optimisé les espèces $cis-[Ru(bpy)_2(\kappa^1-bpy)(Cl)]^+$ et $trans-[Ru(bpy)_2(\kappa^1-bpy)(Cl)]^+$ et simulé leur spectre IR afin de s'assurer que nos conclusions sur les états κ^1 -B3A1 soient bien transposables. Le changement de ligand n'influe pas sur cette région du spectre.

La région à 1600 cm^{-1} ne permettant pas de discriminer les espèces κ^1 , nous cherchons désormais à déterminer s'il est possible de caractériser et de différencier les κ^1 -B3A1 grâce à une autre région du spectre. Pour cela, nous avons donc tracé les spectres IR de ces états entre 1000 et 2500 cm^{-1} (Figure 76).

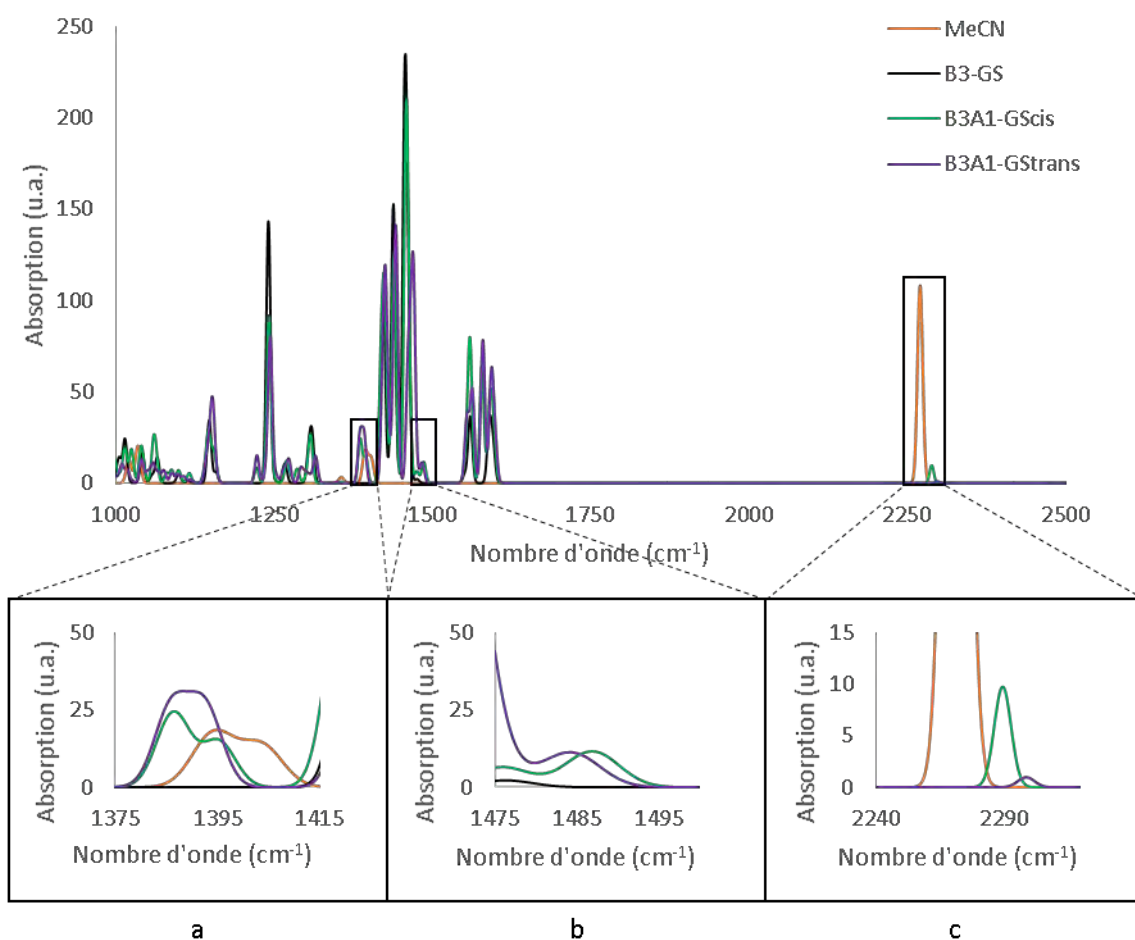


Figure 76 : Spectres simulés des états κ^1 -B3A1 avec trois zooms, les spectres de l'acétonitrile isolé et de l'état fondamental sont ajoutés pour faciliter la discussion

On remarque que les spectres de ces états sont très similaires, sauf dans trois gammes d'énergie particulières présentant des bandes caractéristiques. En premier lieu, on isole deux bandes caractéristiques de l'acétonitrile (Figure 76 a et c) : une première vers 1390 cm^{-1} correspondant à des vibrations de cisaillement C-H et une seconde vers 2280 cm^{-1} correspondant à l'élongation C-N. On peut observer que la position de ces bandes change lorsque l'acétonitrile est coordonné ou non, avec un décalage de -10 cm^{-1} pour la bande à 1390 cm^{-1} , le spectre des états $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{cis}$ et $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{trans}$ étant superposés ici. Pour la vibration C-N, on observe un décalage avec la bande de l'acétonitrile de $+20\text{ cm}^{-1}$ pour l'état $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{cis}$ et de $+28\text{ cm}^{-1}$ pour l'état $\kappa^1\text{-B3A1-GS}_{trans}$.

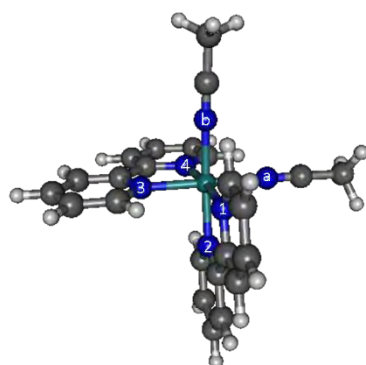
Bien sûr, ces deux bandes ne seront pas observées lors des réactions pour former les photoproduits aqua ou chloro, qui sont les plus étudiés. Nous avons donc identifié une autre région du spectre vers 1485 cm^{-1} (Figure 76b) où les états $\kappa^1\text{-B3A1}$ absorbent mais pas l'état fondamental : chaque état y présente une bande correspondant à des élongations C-C au sein du ligand bpy κ^1 , à 1483 cm^{-1} pour l'isomère *trans* et 1486 cm^{-1} pour l'isomère *cis*. Cette bande pourrait donc permettre de différencier les deux isomères et pourrait bien également représenter un marqueur pour suivre la formation du photoproduit intermédiaire, en différenciant les espèces κ^1 et les états ^3MC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

4. Formation de l'état B2A2-GS_{cis}

Le passage entre le photoproduit intermédiaire $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\kappa^1\text{-bpy})(\text{NCMe})]^{2+}$ et le photoproduit final $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCMe})_2]^{2+}$ nécessite la décooordination de la bpy suivie de la coordination d'une seconde molécule d'acétonitrile. Nous allons étudier le processus thermique permettant cette réaction, toujours dans le but de décrire complètement les états singulets impliqués dans le mécanisme, en commençant ici par le photoproduit *cis*.

a. Photoproduit final : état B2A2-GS_{cis}

Nous proposons ici le même type de démarche que pour l'étude des intermédiaires B3A1, à savoir caractériser dans un premier temps le produit final hexacoordiné avant de rechercher son précurseur. L'état B2A2-GS_{cis} situé 17 kcal.mol^{-1} au-dessus de la référence est présenté en Figure 77.

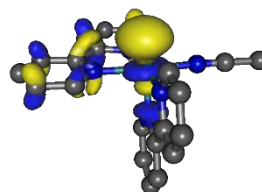
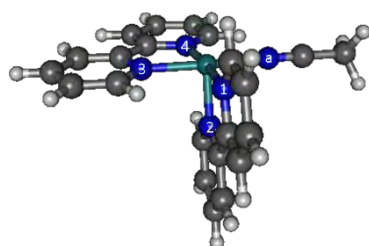


Ru-N ₁	2.08 Å
Ru-N ₂	2.06 Å
Ru-N ₃	2.07 Å
Ru-N ₄	2.08 Å
Ru-N _a	2.03 Å
Ru-N _b	2.03 Å

Figure 77 : Structure et paramètres géométriques importants de l'état B2A2-GScis

b. Précurseur : état B2A1-GScis

À partir de l'état B2A2-GScis, nous avons recherché une espèce pentacoordinée pouvant mener à sa formation. Pour cela, nous avons optimisé une structure après avoir ôté un ligand acétonitrile et nous avons obtenu un état B2A1-GScis (Figure 78).



Ru-N ₁	2.07 Å
Ru-N ₂	1.99 Å
Ru-N ₃	2.07 Å
Ru-N ₄	2.08 Å
Ru-N _a	2.03 Å

Figure 78 : Structure, orbitale métallique vacante la plus basse en énergie et paramètres géométriques importants de l'état B2A1-GScis

La structure de ce complexe à 16 électrons, situé à 49 kcal.mol⁻¹ au-dessus de la référence, montre un quadrant pouvant accueillir la seconde molécule d'acétonitrile avec un angle N₁-Ru-N₄ d'environ 180°. Les distances métal-ligand de cet état sont très proches de celles de l'état B2A2-GScis, excepté pour la distance Ru-N₂ en *trans* de la lacune électronique, sensiblement plus courte (1.99 Å). On identifie également une orbitale métallique vacante basse en énergie (LUMO+2) pouvant interagir avec le doublet non liant d'une molécule d'acétonitrile.

c. Formation de l'état B2A2-GScis à partir de l'état κ¹-B3A1-GScis

On propose d'évaluer l'énergie mise en jeu pour décoordiner thermiquement le ligand bpy monodente dans l'état κ¹-B3A1-GScis pour mener à l'état pentacoordiné B2A1-GScis. Pour cela,

nous avons réalisé un calcul NEB vers une structure où une bipyridine est placée au-dessus du complexe B2A1-GS_{cis} telle que ses atomes d'azote soient à environ 5 Å du métal et orientée dans le plan de la pyridine comportant N₆ dans l'état B3A1 (Figure 79). La structure de la bipyridine utilisée a été optimisée au préalable seule dans les mêmes conditions de calcul que les complexes étudiés, on y observe un angle dièdre N₁-C₂-C_{2'}-N_{1'} entre les cycles de 25°.

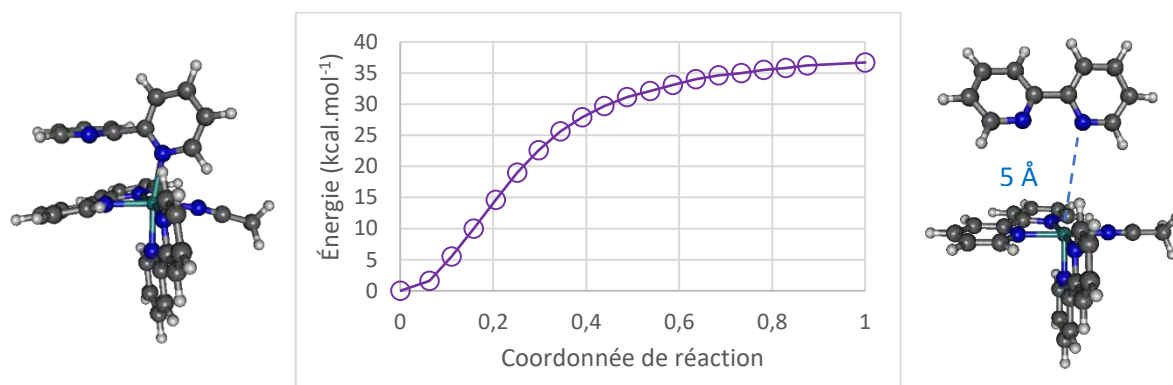


Figure 79 : Profil énergétique de la réaction κ^1 -B3A1-GS_{cis} → B2A1-GS_{cis} + bpy

On obtient une réaction sans barrière entre les structures qui présentent une différence d'énergie de 37 kcal.mol⁻¹. La décooordination thermique du ligand bpy monodente semble donc difficile. L'absence de barrière retour s'explique par le fait que l'état B2A1-GS_{cis} est un complexe pentacoordiné à 16 électrons, il est donc très réactif : sa durée de vie dans l'acétonitrile a été évaluée à environ 30 ps par C. Turro *et al.*³⁴ On peut l'illustrer également en modélisant la réaction de cet état avec l'acétonitrile (Figure 80), en construisant une structure où l'acétonitrile est à 5 Å du métal.

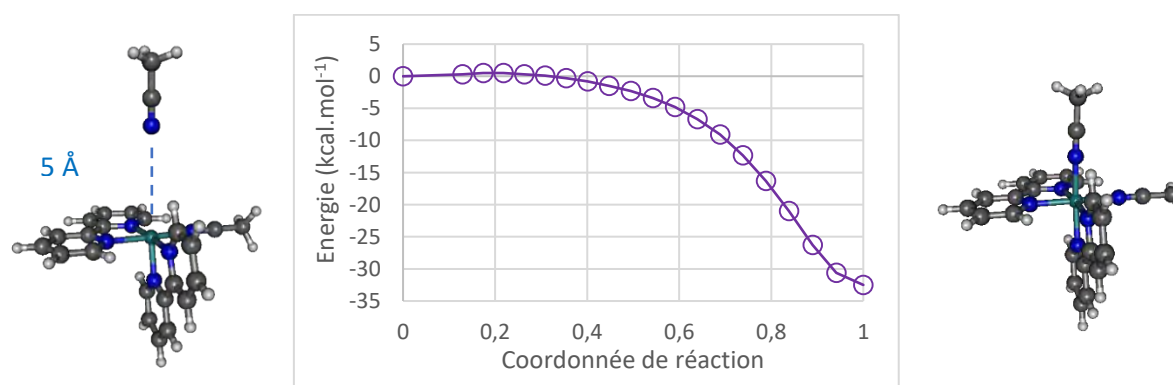


Figure 80 : Profil énergétique de la réaction B2A1-GS_{cis} + MeCN → B2A2-GS_{cis}

Cette réaction est également sans barrière et permet de former très facilement le produit final à partir de l'état B2A1-GS_{cis}. On peut ainsi proposer un profil énergétique complet pour la substitution thermique d'un ligand bpy par deux molécules d'acétonitrile (Figure 81).

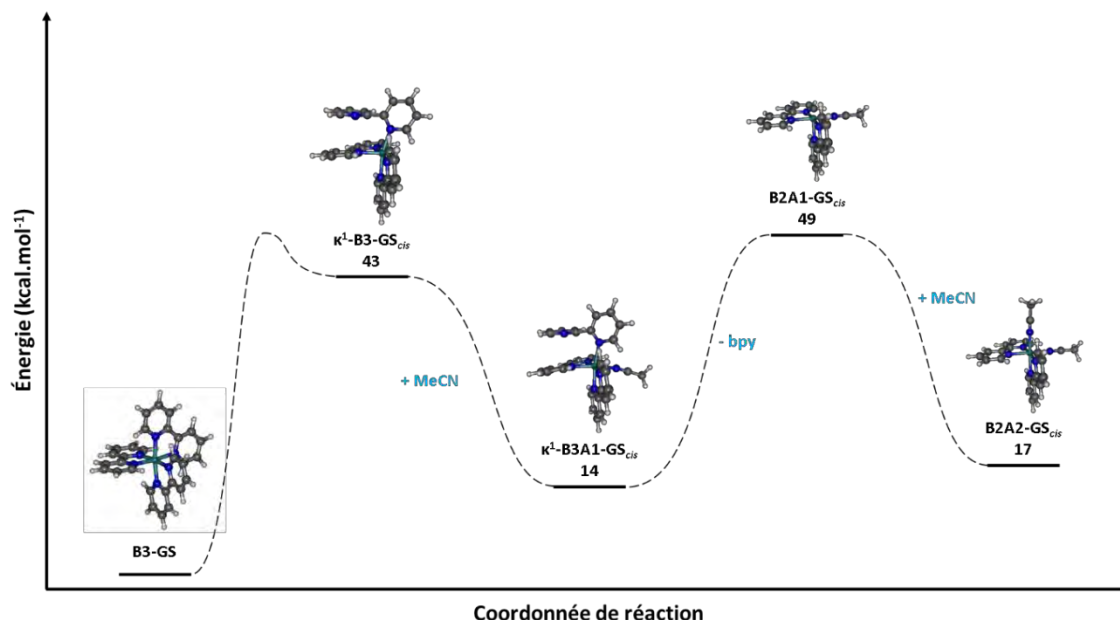


Figure 81 : Profil énergétique de la réaction $[Ru(bpy)_3]^{2+} + 2 \text{ MeCN} \rightarrow \text{cis-}[Ru(bpy)_2(\text{NCMe})_2]^{2+} + \text{bpy}$

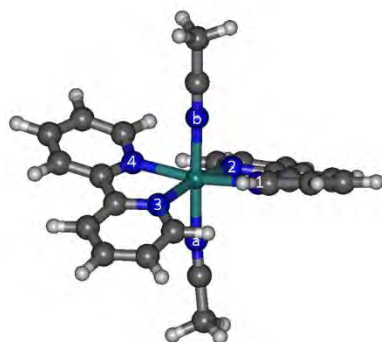
Du fait des fortes différences d'énergie entre les états de ce profil, on peut confirmer que cette réaction ne peut se faire thermiquement. Avant d'étudier un mécanisme photochimique pour la formation du photoproduit final, intéressons-nous à la formation thermique du photoproduit minoritaire *trans*.

5. Formation de l'état B2A2-GS_{trans}

Nous avons procédé de la même manière que précédemment, en commençant par caractériser le produit final et son précurseur. Enfin nous décrivons les différentes étapes élémentaires menant à la formation thermique du photoproduit *trans*.

a. Photoproduit final : état B2A2-GS_{trans}

Nous avons construit et optimisé l'état B2A2-GS_{trans} de la même façon que l'état B2A2-GS_{cis}, à partir de l'état κ¹-B3-GS_{trans}. Nous avons obtenu une structure (Figure 82) située 29 kcal.mol⁻¹ au-dessus de la référence.



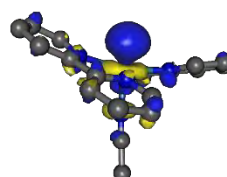
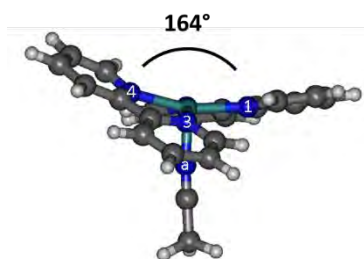
Ru-N ₁	2.09 Å
Ru-N ₂	2.11 Å
Ru-N ₃	2.12 Å
Ru-N ₄	2.11 Å
Ru-N _a	2.02 Å
Ru-N _b	2.02 Å

Figure 82 : Structure et paramètres géométriques importants de l'état B2A2-GS_{trans}

Dans cet état, on peut observer que les ligands bpy, en *trans* l'un de l'autre, ne peuvent pas être parfaitement coplanaires à cause de la gêne stérique induite par les atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone en α , contrairement à ce qui peut être observé sur l'espèce *trans*-[Ru(bpy)(btz)(NCMe)₂]²⁺ caractérisée par P. Elliott.³¹

b. État B2A1-GS_{trans}

Après avoir obtenu l'état B2A2-GS_{trans}, nous avons optimisé une structure en retirant une molécule d'acétonitrile et nous avons obtenu l'état pentacoordiné B2A1-GS_{trans} (Figure 83), avec une énergie relative de 60 kcal.mol⁻¹.



Ru-N ₁	2.09 Å
Ru-N ₂	2.11 Å
Ru-N ₃	2.12 Å
Ru-N ₄	2.11 Å
Ru-N _a	1.93 Å
N ₁ -Ru-N ₄	164°

Figure 83 : Structure, orbitale métallique vacante la plus basse en énergie et paramètres géométriques importants de l'état B₂A₁-GS_{trans}

Dans cet état, le quadrant est défini par un angle N₁-Ru-N₄ de 164°, la gêne stérique évoquée sur l'état B2A2-GS_{trans} empêchant un angle de 180° ici, contrairement à l'état B2A1-GS_{cis}. La distance Ru-N_a est ici plus courte que celles observées pour l'état B2A2-GS_{trans}, l'acétonitrile étant en *trans* de la lacune. On identifie l'orbitale pouvant interagir pour former la

liaison métal-acétonitrile comme étant l'orbitale LUMO+2. Cette orbitale présente un lobe important directement orienté vers le quadrant ouvert.

c. Formation de l'état $B2A1-GS_{trans}$ à partir de l'état $\kappa^1-B3A1-GS_{trans}$

On modélise la décooordination thermique du ligand bpy monodente dans l'état $\kappa^1-B3A1-GS_{trans}$ en effectuant un calcul NEB vers une structure construite en adjoignant une bpy libre à 5 Å de l'état $B2A1-GS_{trans}$ (Figure 84).

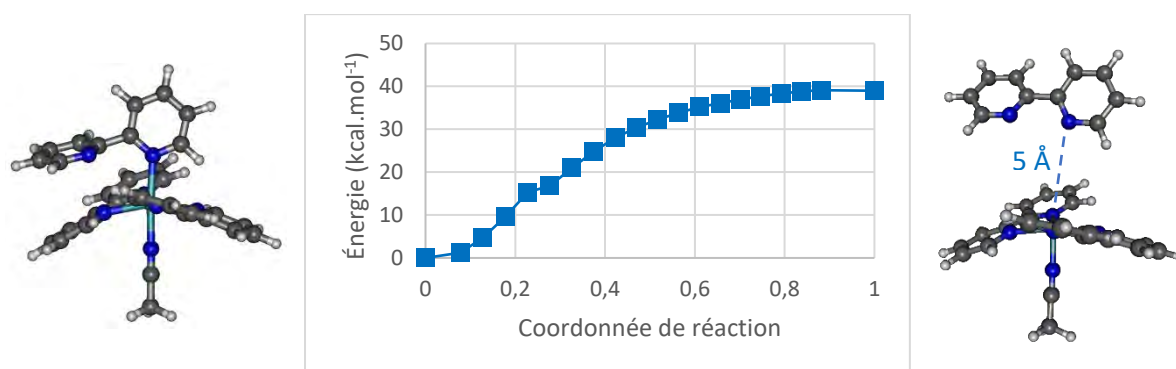


Figure 84 : Profil énergétique de la réaction $\kappa^1-B3A1-GS_{trans} \rightarrow B2A1-GS_{trans} + bpy$

Ce modèle montre qu'il faut fournir 39 kcal.mol⁻¹ pour arracher le ligand monodente à l'état $\kappa^1-B3A1-GS_{trans}$ mais que la réaction retour peut se faire sans barrière. On confirme que la coordination d'une molécule d'acétonitrile est aisée sur l'état $B2A1-GS_{trans}$ par un calcul analogue (Figure 85), ce qui illustre l'électrophilie et la grande réactivité des états $B2A1-GS$.

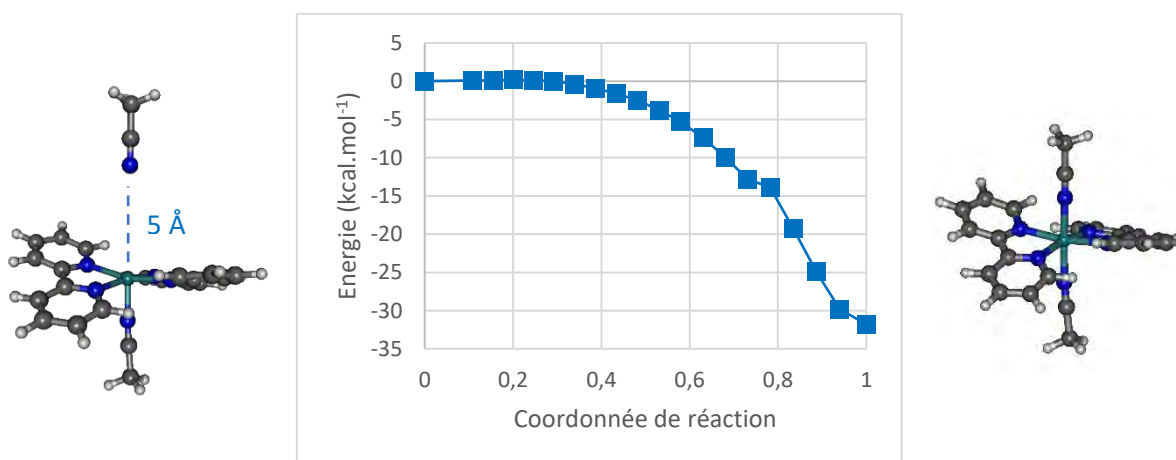


Figure 85 : Profil énergétique de la réaction $B2A1-GS_{trans} + MeCN \rightarrow B2A2-GS_{trans}$

A l'image de ce qui a été fait pour l'isomère *cis*, on propose une représentation du profil de la réaction thermique de substitution pour illustrer qu'elle n'est pas possible non plus dans l'isomère *trans* (Figure 86).

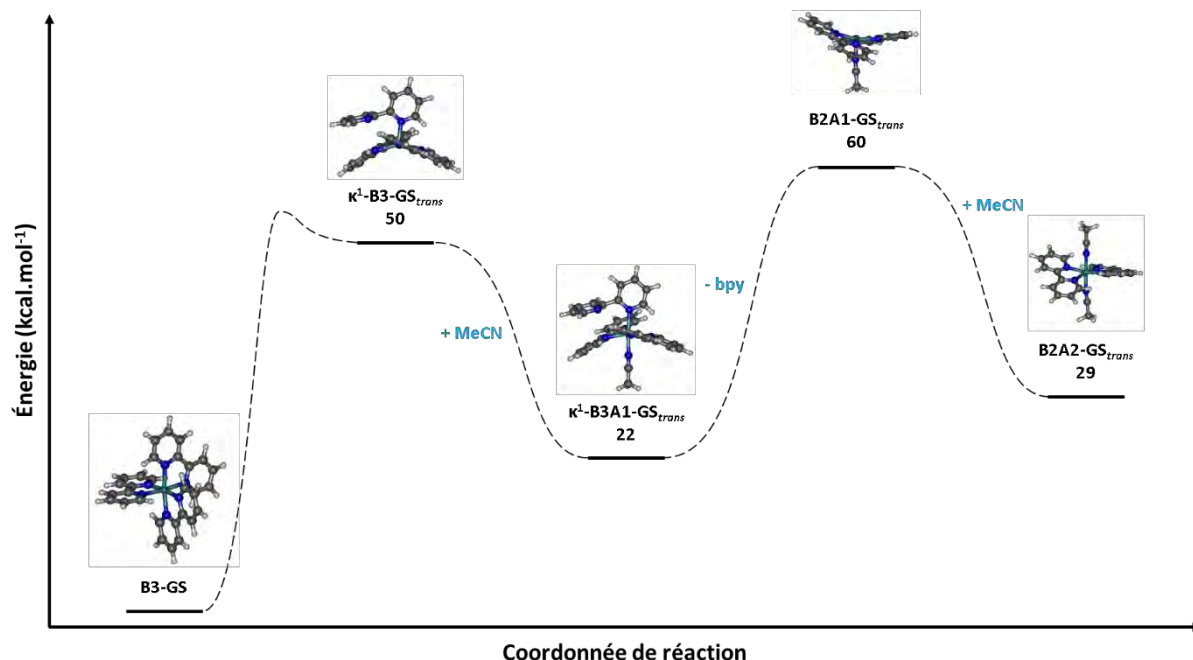


Figure 86 : Profil énergétique de la réaction $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + 2 \text{ MeCN} \rightarrow \text{trans-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCMe})_2]^{2+} + \text{bpy}$

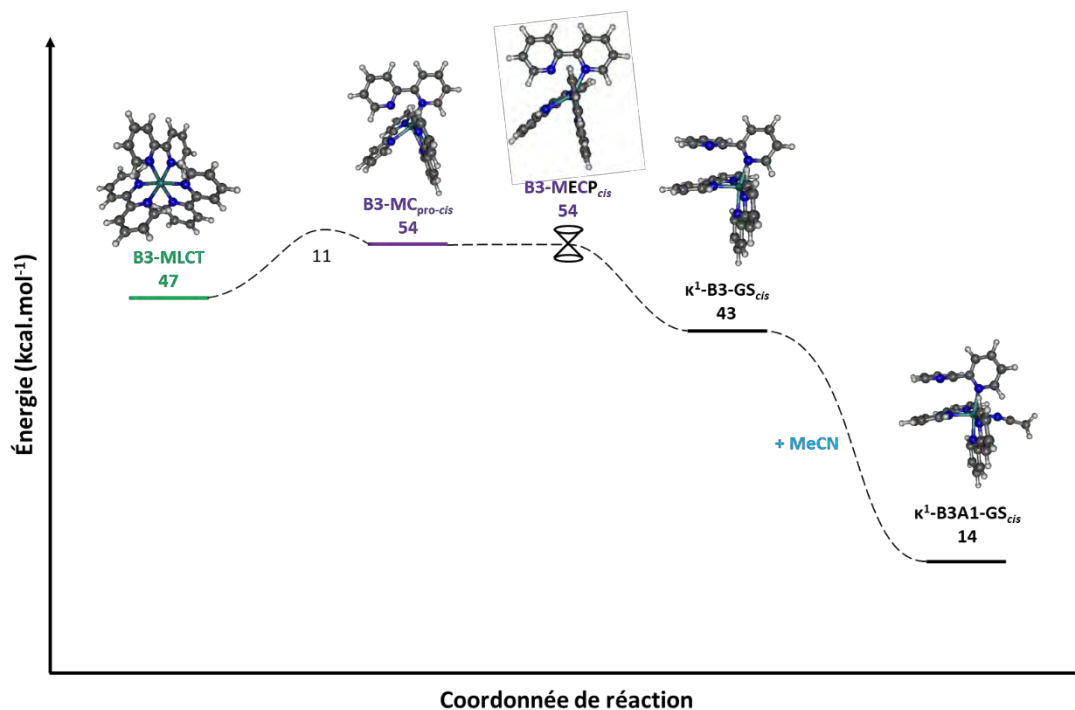
Nous avons exploré la surface d'énergie potentielle singulet permettant la formation des photoproduits *cis* et *trans* de la réaction : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + 2 \text{ MeCN} \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCMe})_2]^{2+} + \text{bpy}$. Les profils énergétiques montrent bien que ces réactions ne peuvent pas se faire thermiquement, aussi bien pour la formation des photoproduits intermédiaires que pour celle des photoproduits finaux. Ces profils énergétiques serviront de base pour l'étude d'un mécanisme photochimique séquentiel nécessitant deux photons : le premier pour former la bpy κ^1 et le second pour décoordonner totalement ce ligand.

II. Formation photochimique de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCMe})_2]^{2+}$

Nous séparons l'étude de ce mécanisme séquentiel en deux parties, une pour chaque absorption de photons. Nous commençons par étudier la formation photochimique des photoproduits intermédiaires, en liant l'étude des états excités de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ avec la caractérisation des espèces à couches fermées.

1. Formation photochimique des intermédiaires réactionnels κ^1 -B3A1-GS

Les photoproduits intermédiaires κ^1 -B3A1-GS *cis* et *trans* résultent de l'absorption d'un photon par le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Nous avons caractérisé au chapitre précédent deux états ^3MC photoréactifs, $\text{B3-MC}_{\text{pro-cis}}$ et $\text{B3-MC}_{\text{pro-trans}}$, ainsi que leur point de croisement respectif, il convient désormais de lier ces états excités à la formation du photoproduit intermédiaire *via* son précurseur. Nous avons pu mettre en évidence ce lien en recherchant des points de croisement à partir des précurseurs κ^1 -B3-GS_{*cis*} et κ^1 -B3-GS_{*trans*} : nous avons retrouvé dans chaque cas les points de croisement déjà caractérisés $\text{B3-MECP}_{\text{cis}}$ et $\text{B3-MECP}_{\text{trans}}$. Les états ^3MC photoréactifs de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ permettent donc *via* ces points de croisement la formation des photoproduits intermédiaires et nous l'illustrons en dressant le profil énergétique de cette première partie du mécanisme pour chaque isomère (Figure 87).



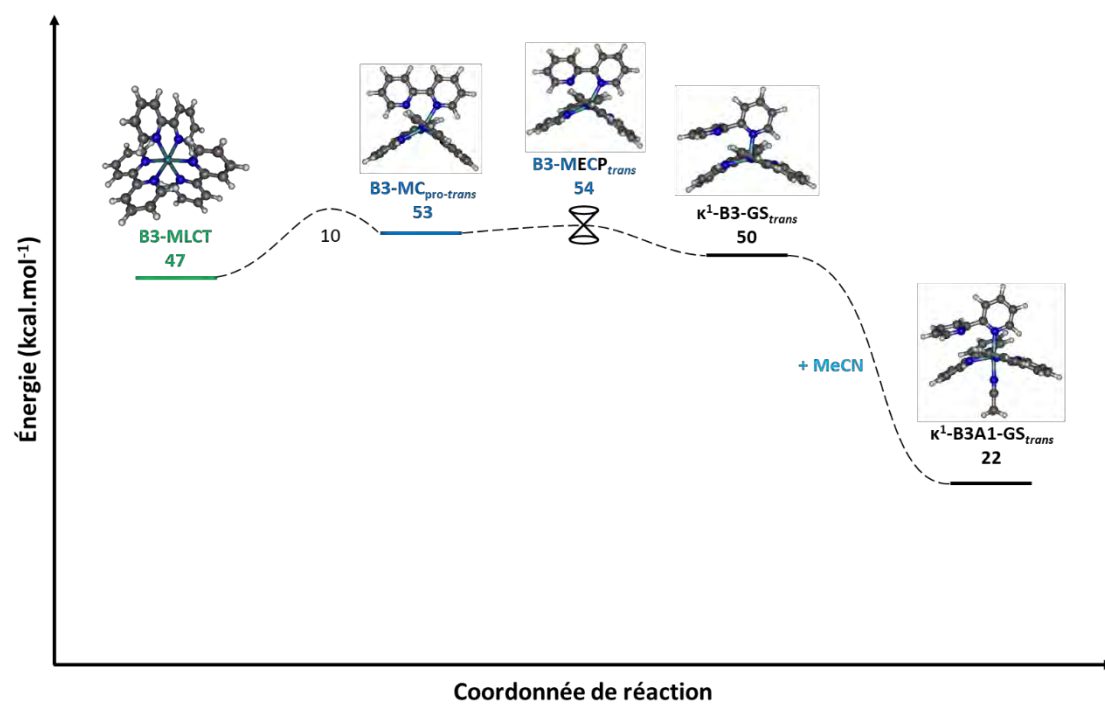


Figure 87 : Profils énergétiques de la réaction de formation du photoproduit intermédiaire cis (haut) et trans (bas)

2. Absorption des états κ^1 -B3A1-GS

Afin de vérifier la validité d'un mécanisme de photosubstitution à deux photons, il convient de vérifier que les photoproduits intermédiaires κ^1 -B3A1 peuvent absorber dans la même gamme d'énergie que l'état fondamental. Nous avons donc simulé les spectres d'absorption UV-Visible de ces états par TDDFT pour les comparer à ceux de l'état fondamental (Figure 88).

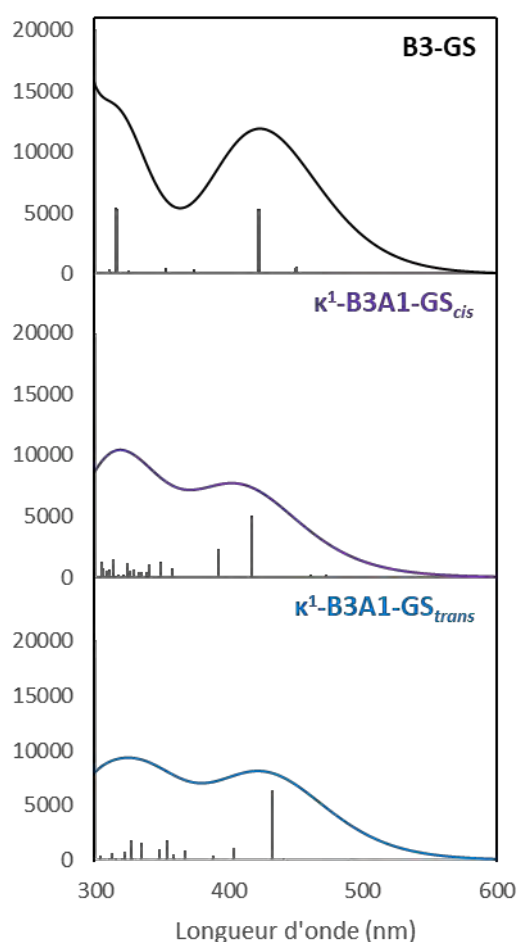


Figure 88 : Spectres simulés de l'absorption UV-Visible de l'état fondamental et des états κ^1 -B3A1

On note une transition MLCT vers 420 nm commune aux trois spectres, dont l'intensité pour les états κ^1 -B3A1 n'est que de deux tiers de celle de l'état B3-GS. Dans les états κ^1 -B3A1, la bande MLCT correspond à une transition d'une orbitale $d\pi$ vers une orbitale π^* des ligands κ^2 -bpy, ce qui explique la différence d'intensité entre les spectres. Les états κ^1 -B3A1 semblent donc capables d'absorber dans la même région du visible que l'état fondamental.

3. États κ^1 -B3A1-MLCT

Nous avons ensuite optimisé les états triplets à partir des états κ^1 -B3A1-GS correspondants et nous avons obtenu les états κ^1 -B3A1-MLCT_{cis} (Figure 89) et κ^1 -B3A1-MLCT_{trans} (Figure 90).

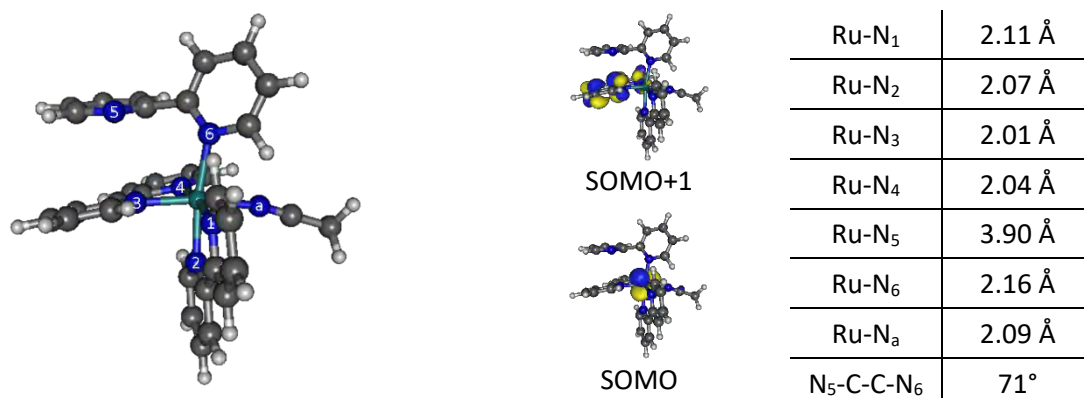


Figure 89 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques importants de l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{cis}

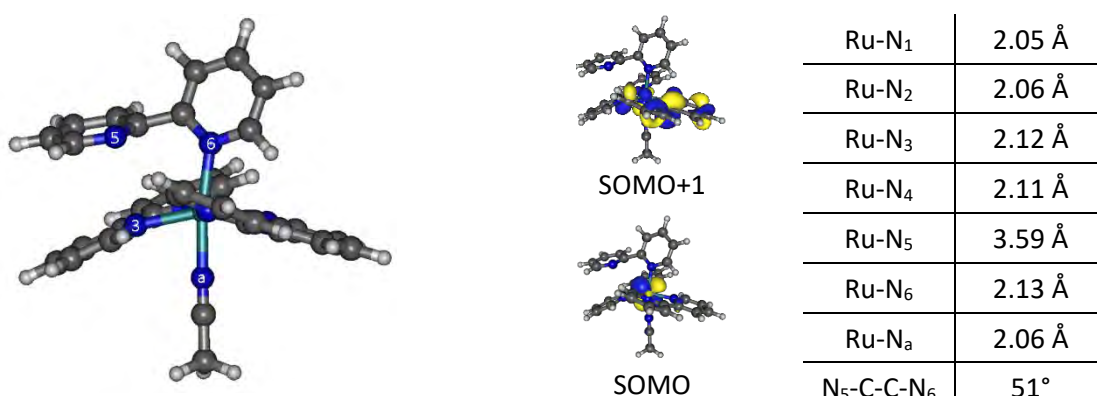


Figure 90 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques importants de l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{trans}

Ces deux états présentent des structures très proches de celle de leur état κ^1 -B3A1-GS correspondant, mis à part une légère diminution des distances Ru-N vers le ligand bpy qui a accepté l'électron, c'est-à-dire la bpy 3-4 pour l'isomère *cis* et la bpy 1-2 pour l'isomère *trans*. L'état κ^1 -B3A1-MLCT_{cis} est situé à 62 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état fondamental et l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{trans} est à 70 kcal.mol⁻¹.

À partir de ces états κ^1 -B3A1-MLCT, deux dissociations peuvent être envisagées : le système peut évoluer vers un état MC afin de décoordiner le ligand bpy monodente, ce qui conduit par la suite aux photoproduits bis-substitués, mais on peut également imaginer une décooordination du ligand acétonitrile, ce qui représenterait un piège à la réactivité de [Ru(bpy)₃]²⁺. Pour évaluer cette seconde possibilité, nous avons réalisé des calculs NEB entre ces états κ^1 -B3A1-MLCT et les états B3-MC_{pro-cis} et B3-MC_{pro-trans} auxquels nous avons adjoint une molécule d'acétonitrile à une distance suffisante, 5 Å, pour qu'il n'y ait plus d'interaction avec le complexe (Figure 91).

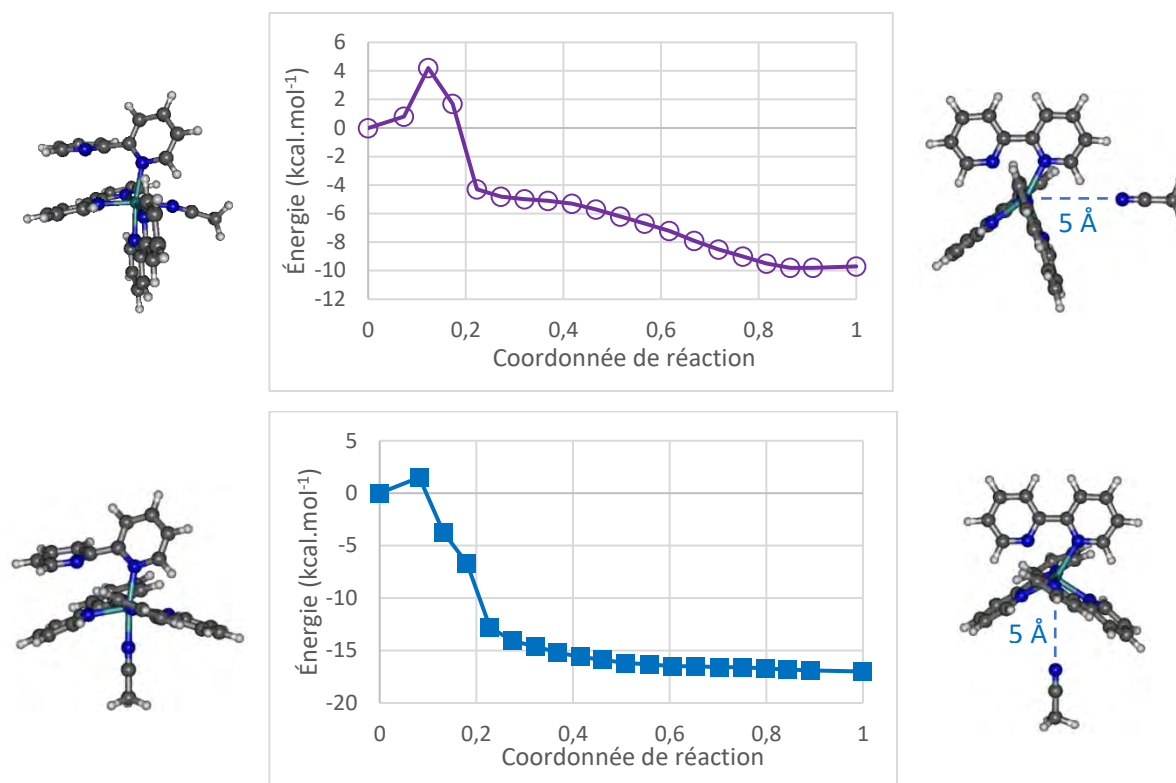


Figure 91 : Profil énergétique des réactions κ^1 -B3A1-MLCT \rightarrow B3-MC + MeCN, Haut : *cis*, bas : *trans*

Les deux réactions présentent des profils très similaires, avec une barrière précoce et très faible : 4 kcal.mol⁻¹ pour l'isomère *cis* et 2 kcal.mol⁻¹ pour l'isomère *trans*, ce qui semble montrer que la décooordination de l'acétonitrile à partir des états κ^1 -B3A1-MLCT est possible et facile. Cette voie non productive à la réactivité peut expliquer la différence de vitesse de formation entre les photoproduits intermédiaires et finaux observée expérimentalement : dans l'étude de G. Stavros *et al.*, le photoproduit monosubstitué est obtenu en moins d'une minute alors que le photoproduit final n'est observé qu'au bout de deux heures. Dans le cas du complexe [Ru(bpy)(btz)₂]²⁺ étudié par P. Elliott,³¹ il faut entre 2 et 6 min pour former l'intermédiaire κ^1 et deux jours pour le photoproduit bis-acétonitrile.

4. Formation photochimique de l'état B2A2-GS_{cis}

Pour étudier la décooordination du ligand bpy, nous proposons de réaliser un calcul NEB vers une structure construite à la main avec un ligand bpy décoordiné, ce qui nécessite d'identifier des états triplets B2A1-MC. Afin d'obtenir ces états, nous avons suivi la même stratégie que précédemment : à partir du photoproduit final B2A2-GS, rechercher le précurseur pentacoordiné B2A1-GS, que nous avons déjà caractérisé, puis à partir de cet état pentacoordiné, rechercher un

point de croisement singulet-triplet B2A1-MECP qui sera optimisé pour obtenir les minima triplets désirés.

a. Points de croisement B2A1-MECP_{cis}

Nous avons donc optimisé un point de croisement singulet-triplet à partir de l'état B2A1-GS_{cis} et le point de croisement obtenu est montré en Figure 92.

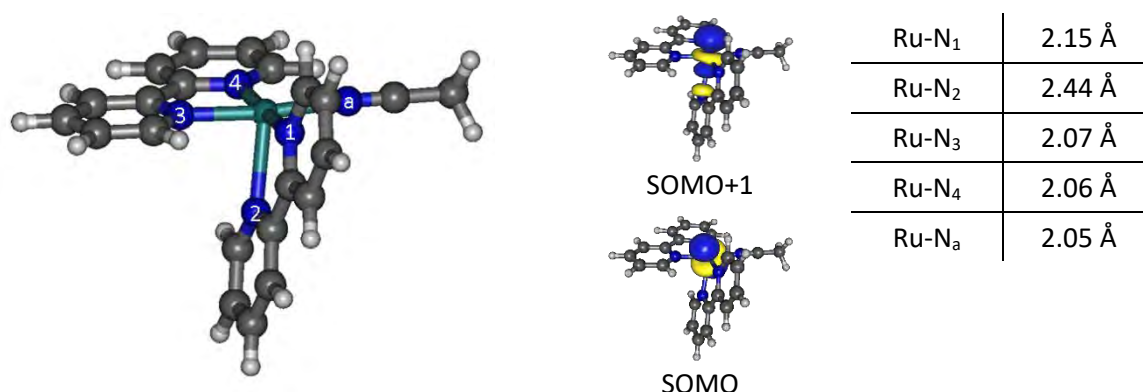


Figure 92 : Structure et paramètres géométriques importants de B2A1-MECP_{cis}, orbitales simplement occupées de l'état triplet à cette géométrie

La structure du point de croisement B2A1-MECP_{cis} est très proche de celle de l'état B2A1-GS_{cis}, avec un quadrant ouvert en *cis* du ligand acétonitrile de presque 180°. On note une forte élongation de la liaison Ru-N₂, avec une distance de 2.44 Å s'expliquant par l'occupation dans l'état triplet de l'orbitale SOMO+1, qui correspond à une orbitale dσ* antiliante directement orientée vers l'atome N₂ et vers la lacune. Corrélée à cette élongation, on observe également une distance Ru-N₁ mécaniquement un peu plus longue que la moyenne. L'orbitale SOMO est quant à elle une orbitale dπ non liante. Ce MECP est situé à 71 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état B3-GS et 22 kcal.mol⁻¹ au-dessus de l'état B2A1-GS_{cis}.

b. État B2A1-MC_{cis}

A partir de la structure du point de croisement précédent, on optimise un état triplet et on obtient une structure proche (Figure 93) situé à 69 kcal.mol⁻¹. On observe des élongations similaires à celles du MECP qui sont toutefois plus modérées dans cet état, avec une distance Ru-N₂ à 2.26 Å et une distance Ru-N₁ à 2.12 Å.

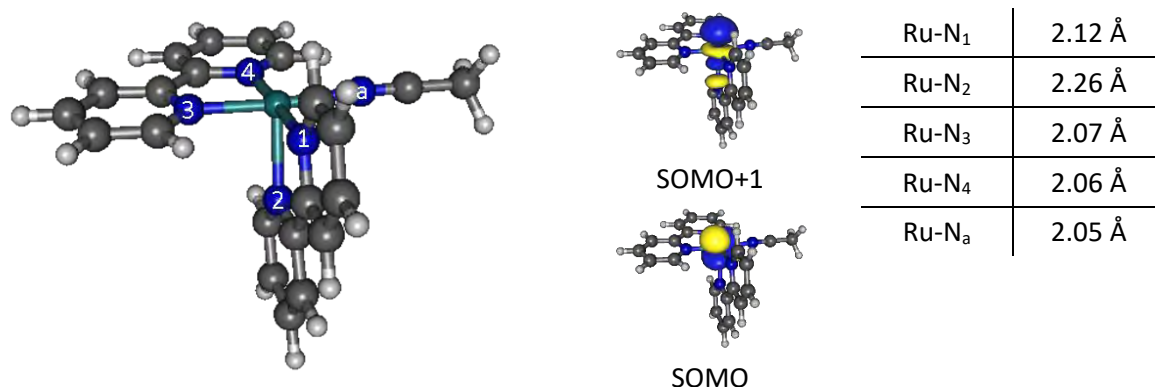


Figure 93 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques importants de l'état B2A1-MC_{cis}

Les orbitales de cet état sont similaires à celles de l'état triplet au point de croisement B2A1-MECP_{cis}, ce qui montre la parenté entre ces deux points de la surface. Cet état est de nature MC, on le confirme avec la population de spin de Mulliken sur le métal : 1.90.

c. Décoordination du ligand bpy κ^1 -B3A1-MLCT_{cis} \rightarrow B2A1-MC_{cis} + bpy

Une fois l'état B2A1-MC_{cis} caractérisé, nous pouvons étudier la décoordination du ligand bpy depuis l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{cis}. Pour cela, nous proposons de réaliser un calcul NEB exploratoire entre ce dernier et une structure construite à la main à partir de l'état B2A1-MC_{cis}, où une bpy libre a été placée à 5 Å du métal, permettant ainsi de sonder la surface d'énergie potentielle (Figure 94) au cours de la décoordination de ce ligand.

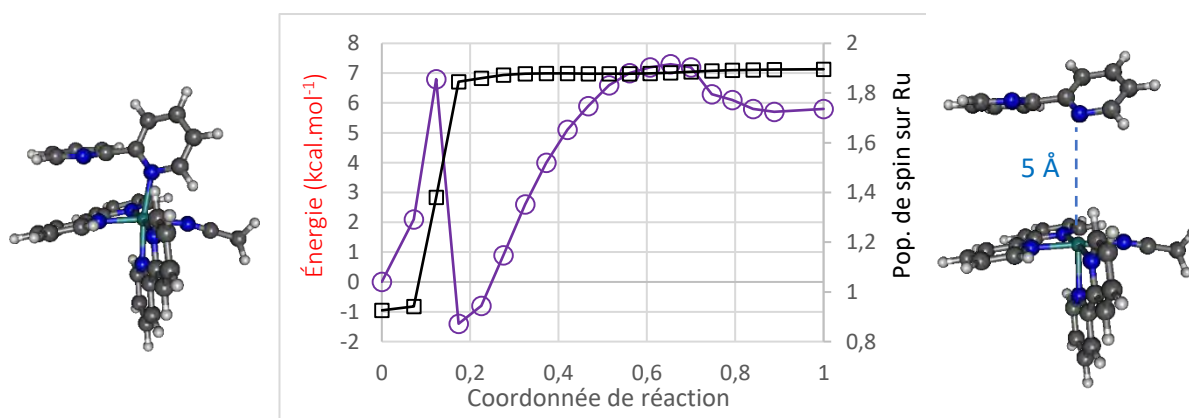


Figure 94 : Profil énergétique de la réaction κ^1 -B3A1-MLCT_{cis} \rightarrow B2A1-MC_{cis} + bpy (rouge) et population de spin sur le ruthénium (noir)

On remarque sur le profil énergétique obtenu une barrière d'énergie d'environ 7 kcal.mol⁻¹ puis une chute brutale de l'énergie au 4^{ème} point situé à 1 kcal.mol⁻¹. La population de spin de

Mulliken indique que ce point est de nature MC, nous avons donc utilisé sa structure comme point de départ pour une optimisation de géométrie. Cette optimisation a conduit à une structure très proche de ce point, montrée en Figure 95, qui est un minimum local d'énergie et que l'on nommera κ^1 -B3A1-MC_{cis}.

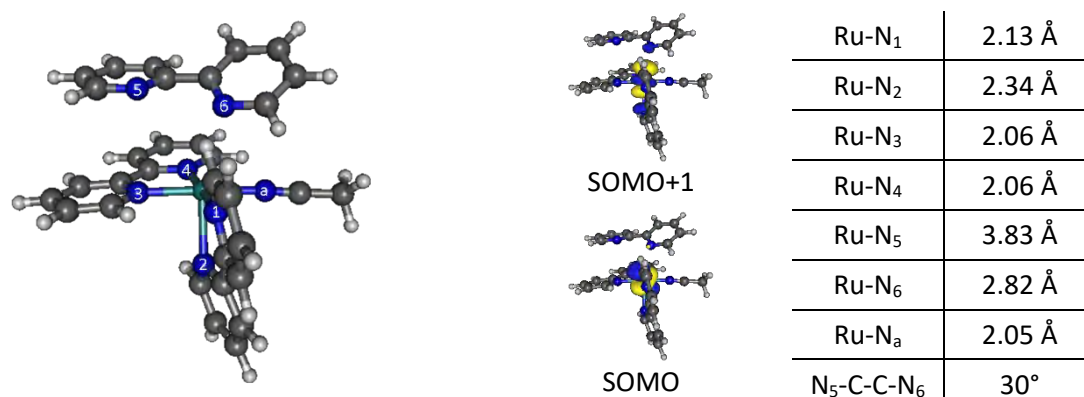


Figure 95 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques remarquables de l'état κ^1 -B3A1-MC_{cis}

La structure de cet état est assez proche de celle de l'état B2A1-MC_{cis} où la bpy 5-6 s'est éloignée du métal. On observe une élongation à 2.34 Å de la liaison Ru-N₂ et des distances Ru-N₅ et Ru-N₆ de 3.83 Å et de 2.82 Å, cohérent avec l'orbitale SOMO+1, antiliante selon l'axe N₂-Ru-N₆, l'orbitale SOMO est quant à elle non liante. Pour déterminer s'il existe encore une interaction entre le métal et les atomes N₅ et N₆, on calcule l'indice de Wiberg pour ces deux paires d'atomes : l'indice Ru-N₅ est nul, comme pour toutes les espèces nommées κ^1 , et vaut 0.09 pour Ru-N₆ (0.44 pour Ru-N dans B3-GS). Cette valeur indique que l'interaction ruthénium/azote est très faible et que la bpy 5-6 est quasiment décoordonnée, ce qui fait de cet état κ^1 -B3A1-MC_{cis} le précurseur direct de l'état B2A1-MC_{cis}.

Cet état nous a permis de calculer les barrières d'énergie impliquées dans la décoordination du ligand bpy κ^1 . Nous avons donc réalisé en premier lieu un calcul NEB entre l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{cis} et l'état κ^1 -B3A1-MC_{cis} (Figure 96), puis un second entre l'état κ^1 -B3A1-MC_{cis} et la structure construite précédemment correspondant à B2A1-MC_{cis} + bpy (Figure 97).

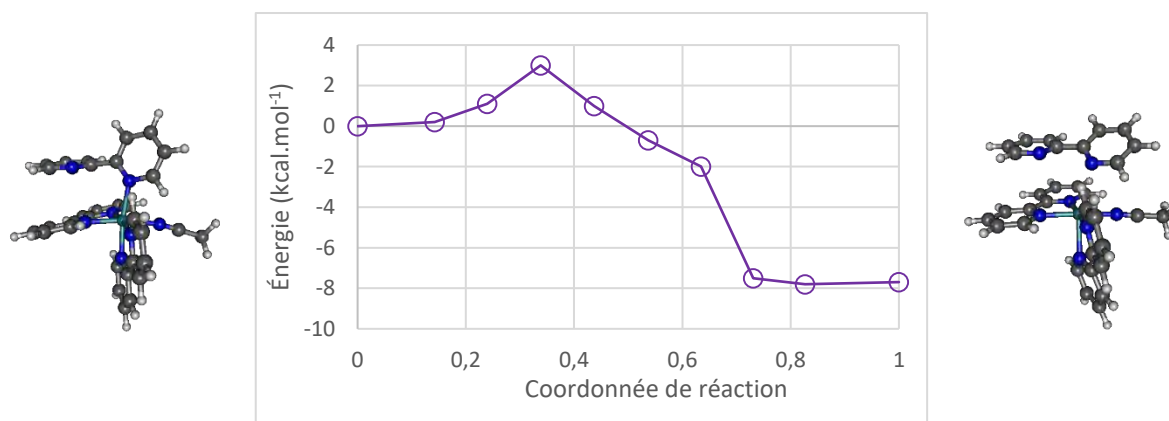


Figure 96 : Profil énergétique de la conversion $\kappa^1\text{-B3A1-MLCT}_{cis} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1-MC}_{cis}$

Le profil obtenu montre une barrière faible de 3 kcal.mol⁻¹, du même ordre de grandeur que la barrière calculée pour la décooordination de la molécule d'acétonitrile (Figure 91, Haut).

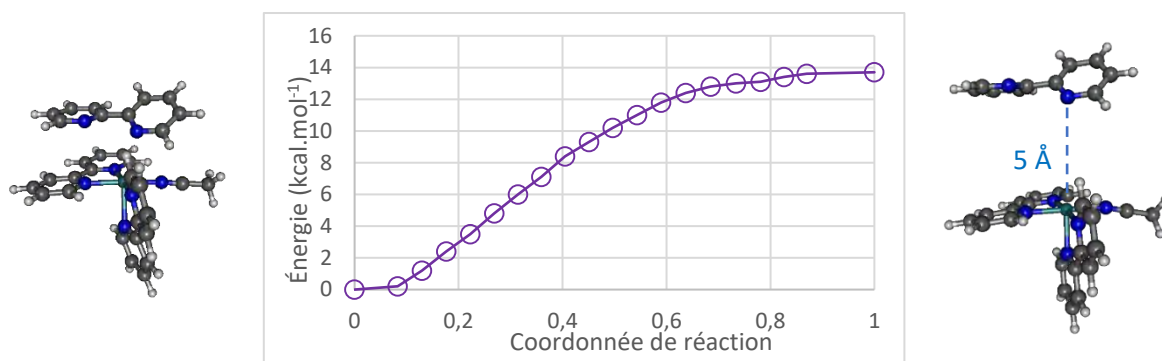


Figure 97 : Profil énergétique de la réaction $\kappa^1\text{-B3A1-MC}_{cis} \rightarrow \text{B2A1-MC}_{cis} + \text{bpy}$

Ce profil montre que la décooordination de la bpy ne présente pas de barrière, mais uniquement une différence d'énergie de 14 kcal.mol⁻¹ entre les deux bornes du calcul NEB, bien plus faible que celle pour la décooordination thermique du ligand bpy, qui était de 37 kcal.mol⁻¹ (Figure 79), la décooordination du ligand bpy se faisant donc par voie photochimique.

Il est nous maintenant possible de proposer un mécanisme complet pour la formation du photoproduit $cis\text{-[Ru(bpy)}_2\text{(MeCN)}_2\text{]}^{2+}$ par photosubstitution d'un ligand bpy de $[\text{Ru(bpy)}_3]^{2+}$ (Figure 98) : l'absorption d'un premier photon permet de promouvoir l'état B3-GS de $[\text{Ru(bpy)}_3]^{2+}$ vers un état excité ¹MLCT qui, par croisement inter-système, va se désactiver sur des états ³MLCT pour atteindre l'état B3-MLCT, qui est l'état triplet le plus bas en énergie. À partir de ce dernier, le système va pouvoir évoluer vers l'état B3-MC_{pro-cis} par une conversion interne nécessitant 12 kcal.mol⁻¹. Cet état MC est dégénéré avec le point de croisement B3-MECP_{cis} qui

va permettre la désactivation vers l'espèce pentacoordinée κ^1 -B3-GS_{cis}, très réactive, qui va pouvoir réagir avec une molécule d'acétonitrile pour former le photoproduit intermédiaire κ^1 -B3A1-GS_{cis}.

Le système va pouvoir ici absorber un second photon pour atteindre un état 1 MLCT et, par un processus de désactivation similaire à celui se produisant pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, peupler l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{cis}. Depuis cet état, le franchissement d'une faible barrière de 3 kcal.mol⁻¹ permet de décoordiner presque totalement le ligand κ^1 en peuplant l'état κ^1 -B3A1-MC_{cis}. La décooordination totale et la diffusion de la bpy conduisent le système à l'état pentacoordiné B2A1-MC_{cis}, lui aussi très proche de son point de croisement associé B2A1-MECP_{cis}, permettant la désactivation du système vers l'état singulet pentacoordiné B2A1-GS_{cis}, qui peut aisément réagir avec une seconde molécule d'acétonitrile pour former le photoproduit final B2A2-GS_{cis}.

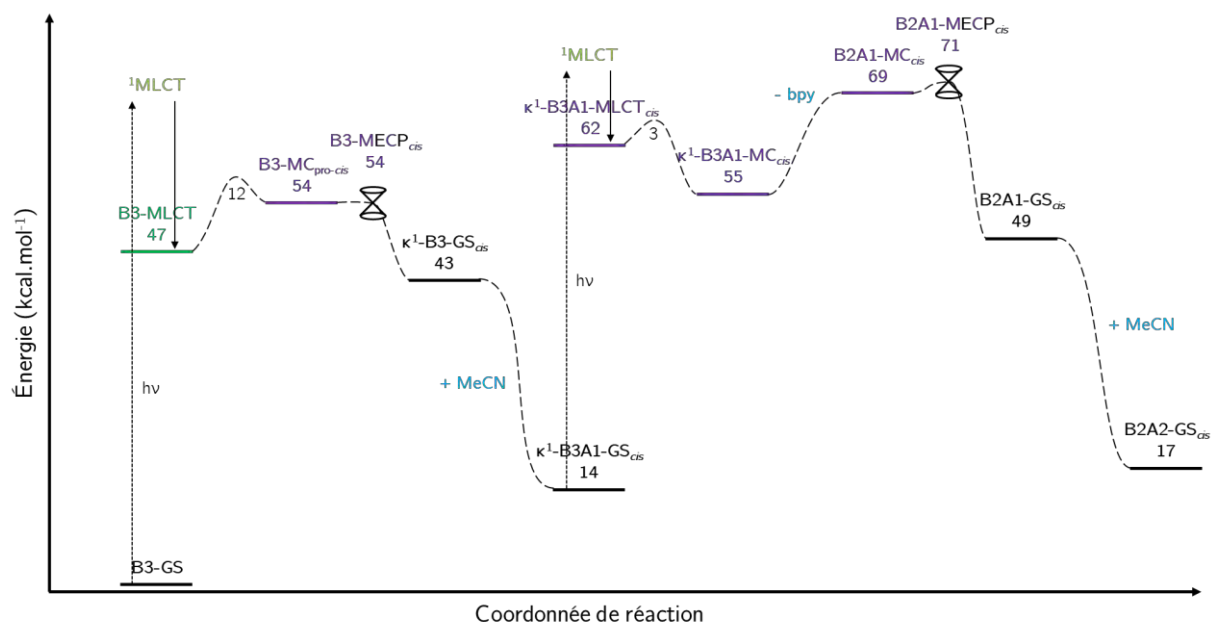


Figure 98 : Mécanisme de formation du photoproduit *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCMe})_2]^{2+}$

5. Formation photochimique de l'état B2A2-GS_{trans}

Nous allons maintenant étudier le mécanisme de formation du photoproduit minoritaire *trans*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCMe})_2]^{2+}$ à partir du photoproduit intermédiaire *trans*. Nous avons appliqué la même stratégie que pour le mécanisme de formation du photoproduit *cis*, à savoir la recherche d'un point de croisement à partir du précurseur pentacoordiné puis l'optimisation d'un minimum triplet.

a. Point de croisement B2A1-MECP_{trans}

En utilisant comme point de départ la structure de l'espèce pentacoordinée B2A1-GS_{trans}, nous avons obtenu le point de croisement montré en Figure 99.

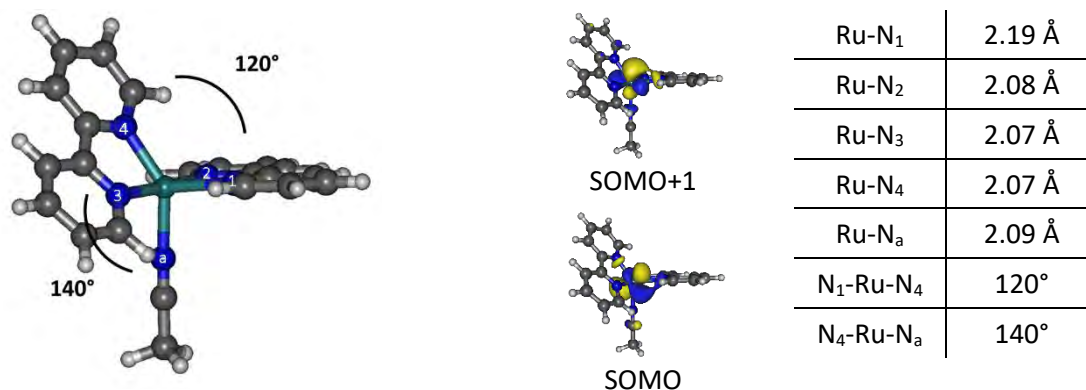


Figure 99 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques importants de B2A1-MECP_{trans}

Le point de croisement B2A1-MECP_{trans} obtenu à partir cet état B2A1-GS_{trans} a une énergie relative de 71 kcal.mol⁻¹, il est dégénéré avec le B2A1-MECP_{cis}. Ce point de croisement présente une géométrie très particulière, intermédiaire entre *cis* et *trans*, avec un angle N₁-Ru-N₄ de 120° et un angle N₄-Ru-N_a de 140°. Les orbitales de l'état triplet à ce point de croisement sont localisées sur le métal et présente toutes deux des caractères antiliants : la SOMO est orientée vers l'azote N₄ tandis que la SOMO+1 est orientée vers l'azote N₁ et vers l'acétonitrile. Le caractère antiliant de ces orbitales est assez faible : on ne note qu'une elongation modérée de la liaison Ru-N₁ à 2.19 Å.

b. État B2A1-MC_{trans}

En optimisant un état triplet depuis le point de croisement B2A1-MECP_{trans}, nous avons obtenu une structure extrêmement proche et dégénérée en énergie avec celui-ci (Figure 100).

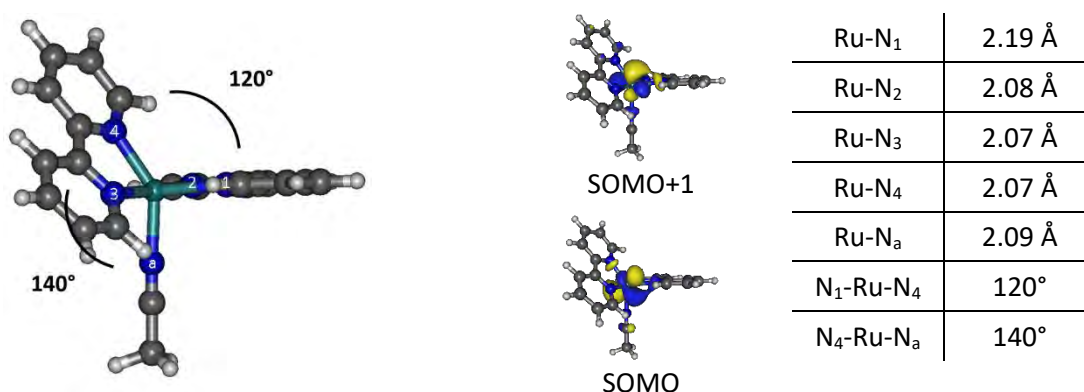


Figure 100: Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques importants de l'état B2A1-MC_{trans}

Les orbitales de cet état sont également les mêmes que celles visualisées au point de croisement associé, ce qui montre, avec une population de spin sur le métal de 1.76, que cet état est un état MC. Du fait de la structure intermédiaire de cet état, assez proche de celle de l'état B2A1-MC_{cis}, on peut imaginer qu'une conversion vers ce dernier est possible. Pour le vérifier, on effectue un calcul NEB entre les états B2A1-MC_{cis} et B2A1-MC_{trans} (Figure 101).

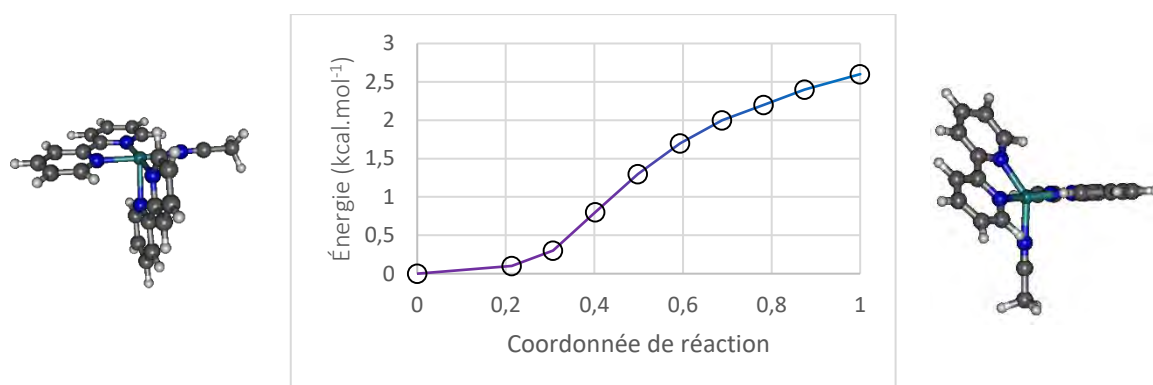


Figure 101 : Profil énergétique de la conversion B2A1-MC_{cis} → B2A1-MC_{trans}

Le profil obtenu ne présente effectivement pas de barrière, avec seulement une différence d'énergie de 2.5 kcal.mol⁻¹ entre les isomères *trans* et *cis*, ce qui tend à montrer que l'état B2A1-MC_{trans} peut très facilement se convertir vers l'isomère *cis*. Depuis cet état B2A1-MC_{trans}, il y a donc compétition entre le passage vers l'état B2A1-MC_{cis} permettant la formation du photoproduit *cis* et la désactivation vers l'état B2A1-GS_{trans} via le point de croisement associé. Les mécanismes de formation des produits *cis* et *trans*, étudiés indépendamment, ne le sont probablement pas en réalité.

c. Décoordination du ligand bpy κ^1 : κ^1 -B3A1-MLCT_{trans} → B2A1-MC_{trans}

De la même manière que pour la décoordination de la bpy sur l'isomère *cis* et afin de trouver un état analogue à l'état κ^1 -B3A1-MC_{cis}, on propose de sonder la surface d'énergie potentielle entre l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{trans} et l'état B2A1-MC_{trans} grâce à un calcul NEB (Figure 102). On construit à la main une structure B2A1-MC_{trans} + bpy qui servira de borne finale à ce calcul. La distance nécessaire entre les fragments pour ne plus observer d'interaction est de 10 Å, du fait de la structure particulière de l'état B2A1-MC_{trans}.

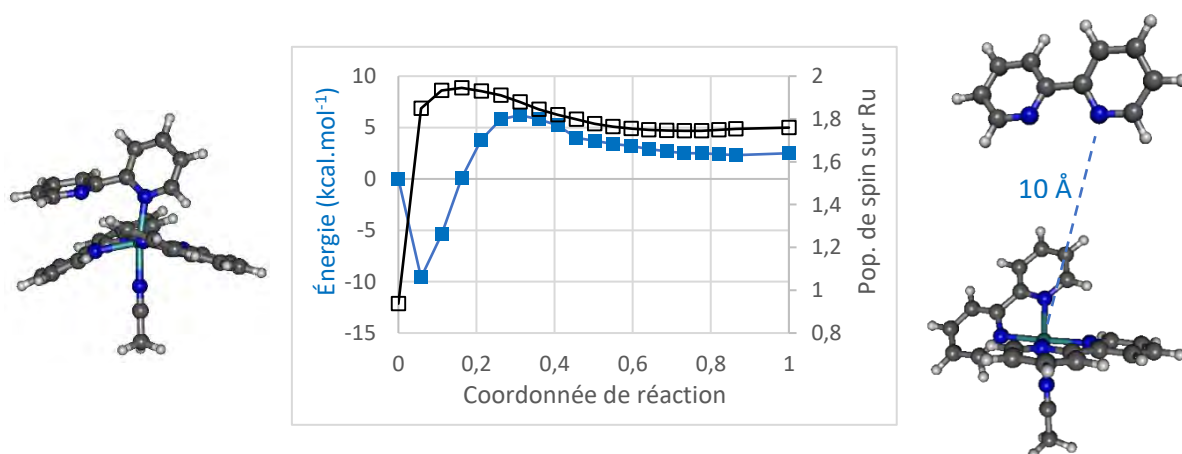


Figure 102 : Profil énergétique de la réaction κ^1 -B3A1-MLCT_{trans} → B2A1-MC_{trans} + bpy (bleu) et population de spin sur le ruthénium (noir)

On peut observer sur le profil énergétique que le deuxième point se situe 10 kcal.mol⁻¹ en dessous de l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{trans}, avec une population de spin sur le métal de 1.85. En analysant la structure et les orbitales de ce point (Figure 103), on peut voir que l'orbitale SOMO+1 est une orbitale dσ* orientée dans le plan de la bpy 5-6. Elle présente des contributions modérées vers les atomes N₂ et N₃, avec des distances de 2.21 et 2.16 Å, et des contributions fortes vers l'atome N₆ et vers l'acétonitrile, avec des distances de 2.35 et 2.51 Å.

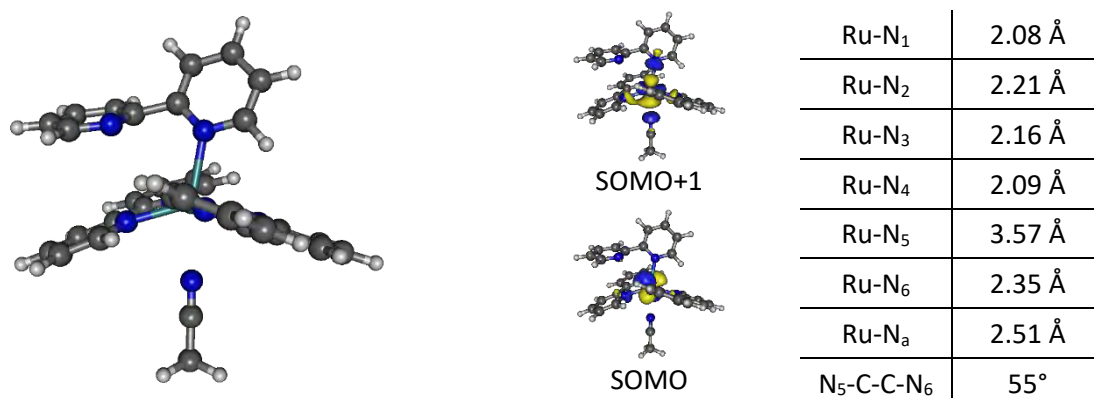


Figure 103 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques importants du point n°2 du calcul NEB

Les ligands acétonitrile et la bpy κ^1 étant en *trans* l'un de l'autre, un état MC permettant la décooordination de l'un permet nécessairement celle de l'autre, et il y aura donc une compétition entre les deux processus. Mais l'élongation de la liaison Ru-N_a est ici plus importante que celle de la liaison Ru-N₆, ce qui peut indiquer que dans nos simulations, l'acétonitrile sera plus facilement décoordiné que la bpy κ^1 . Et effectivement, l'optimisation d'un minimum à partir de ce point du calcul NEB conduit à une structure correspondant à l'état B3-MC_{pro-trans} avec une molécule d'acétonitrile libre située à environ 3 Å du métal, ce qui correspond au processus étudié en Figure 91. Ce calcul NEB n'a pas permis d'obtenir l'état MC recherché mais a permis la compétition entre la décooordination de la bpy et celle de l'acétonitrile, ce qui représente une voie non productive dans le mécanisme de formation du photoproduit *trans*.

Pour obtenir l'état κ^1 -B3A1-MC_{trans}, nous avons construit et optimisé de multiples structures à la main en plaçant le ligand bpy 5-6 à différentes distances du métal. Au final, nous avons obtenu un minimum d'énergie situé à 58 kcal.mol⁻¹ (Figure 104), soit 12 kcal.mol⁻¹ plus bas que l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{trans}.

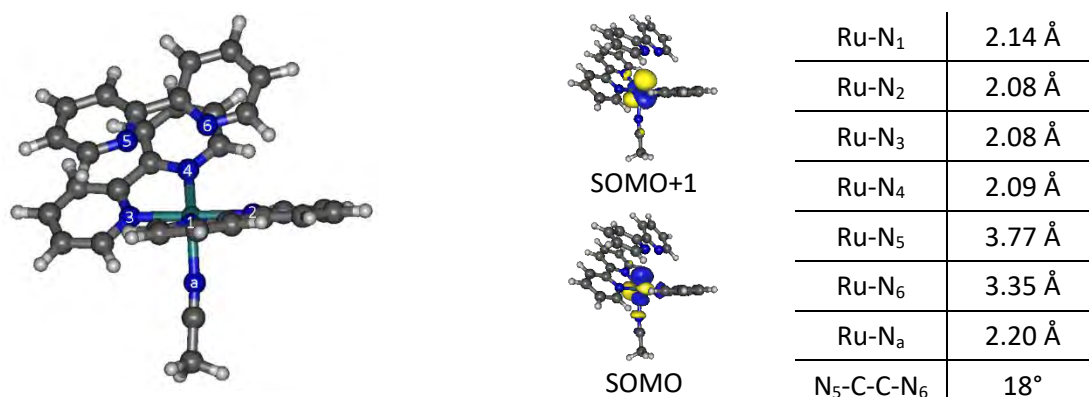


Figure 104 : Structure, orbitales simplement occupées et paramètres géométriques importants de l'état κ^1 -B3A1-MC_{trans}

Cet état présente une structure très proche de celle de l'état B2A1-MC_{trans} pour les bpy 1-2 et 3-4 et pour l'acétonitrile. La bpy 5-6 est quant à elle placée de manière parallèle à la bpy 3-4 avec des distances Ru-N₅ et Ru-N₆ de 3.77 et 3.35 Å. L'indice de Wiberg associé à cette dernière est de 0.03, ce qui est très faible et signifie qu'il n'y a quasiment pas d'interaction entre le métal et ce ligand. De par l'orientation de la bpy 5-6, on peut imaginer que cette structure est stabilisée par des phénomènes de π -stacking avec la bpy 3-4.³⁵

À partir de l'état κ^1 -B3A1-MC_{trans}, nous pouvons effectuer des calculs NEB pour étudier la conversion κ^1 -B3A1-MLCT_{trans} \rightarrow κ^1 -B3A1-MC_{trans} (Figure 105). Comme pour la conversion analogue en *cis*, on note une très faible barrière pour décoordiner la bpy, ici seulement 2 kcal.mol⁻¹, comparable à l'énergie nécessaire pour décoordiner l'acétonitrile sur l'état MLCT (Figure 91, Bas). Il y a donc une réelle compétition entre la décooordination du ligand acétonitrile et celle du ligand bpy κ^1 , les états κ^1 -B3A1-MLCT représentant véritablement un point charnière du mécanisme, pouvant amener à une voie productive avec la formation des photoproduits ou bien piéger cette réactivité.

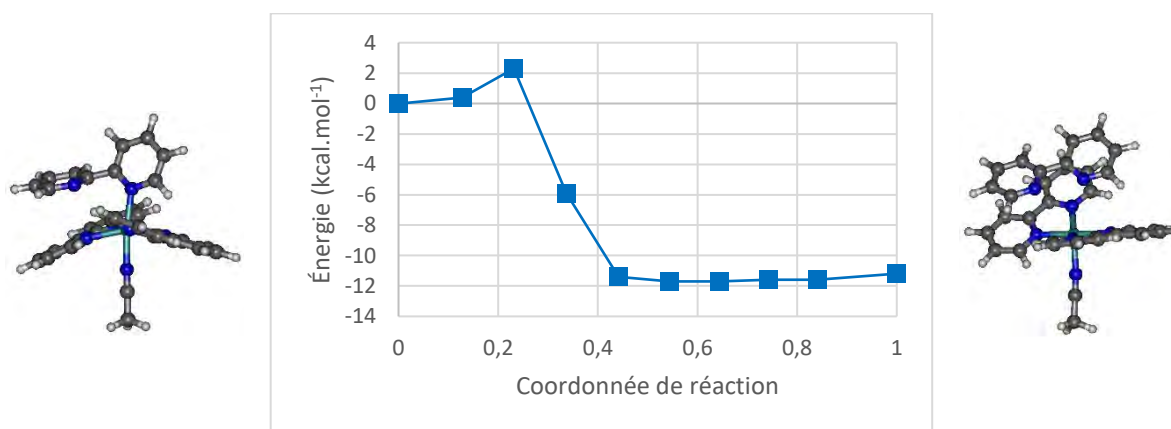


Figure 105 : Profil énergétique de la conversion κ^1 -B3A1-MLCT_{trans} \rightarrow κ^1 -B3A1-MC_{trans}

A partir de l'état κ^1 -B3A1-MC_{trans}, nous pouvons également étudier la décooordination totale de la bpy en effectuant un calcul NEB vers la structure B2A1-MC_{trans} + bpy précédemment construite (Figure 106). Dans ce cas aussi, nous obtenons une réaction sans barrière entre les états, avec une différence d'énergie entre les états de 14 kcal.mol⁻¹, similaire à celle pour le mécanisme *cis* et nettement inférieure à l'énergie calculée pour réaliser cette décooordination thermiquement (40 kcal.mol⁻¹).

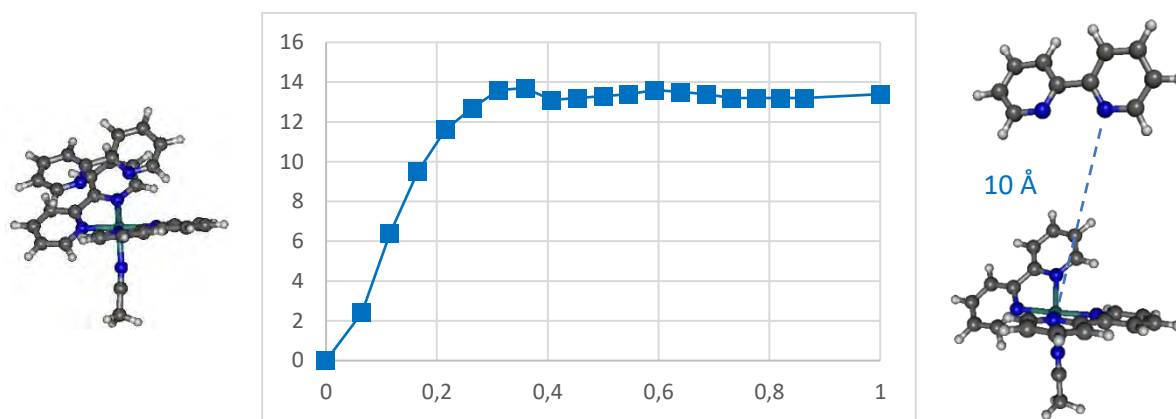


Figure 106 : Profil énergétique de la réaction $\kappa^1\text{-B3A1-MC}_{\text{trans}} \rightarrow \text{B2A1-MC}_{\text{trans}} + \text{bpy}$

On dresse maintenant une vue globale du mécanisme de formation du photoproduit $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(MeCN)}_2\text{]}^{2+}$ (Figure 107).

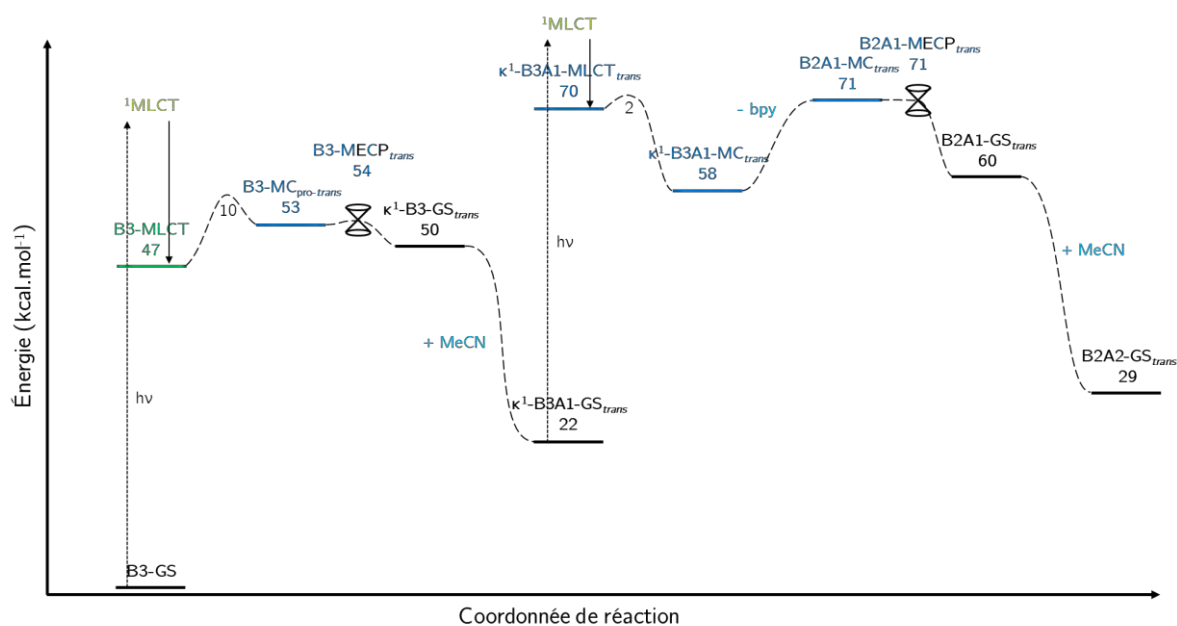


Figure 107 : Mécanisme de formation du photoproduit $\text{trans-[Ru(bpy)}_2\text{(MeCN)}_2\text{]}^{2+}$

Ce mécanisme présente certaines caractéristiques intéressantes si on le compare à celui amenant à l'isomère *cis*. Premièrement, on note qu'à partir des états $\kappa^1\text{-B3-GS}$, les états impliqués dans le mécanisme *trans* sont systématiquement plus hauts en énergie que leurs équivalents dans le mécanisme *cis*, la formation du photoproduit *cis* est donc favorisée selon le critère thermodynamique. Mais le fait que ce dernier soit formé majoritairement peut également s'expliquer par différents « pièges » à la réactivité révélés dans le mécanisme *trans* :

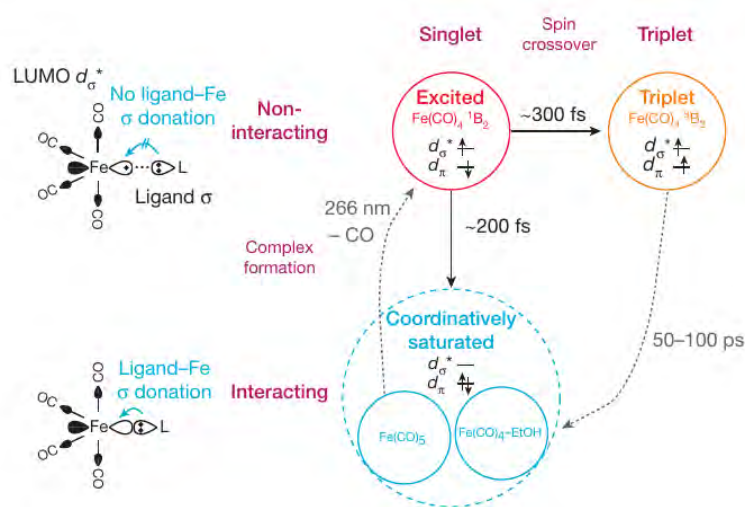
- Les états κ^1 -B3A1-MLCT représentent des points clés du mécanisme : à partir de ces états, on peut observer la décoordination soit de la bpy κ^1 , soit de l'acétonitrile. Dans l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{trans}, ces deux processus sont nécessairement en compétition et la décoordination de l'acétonitrile apparaît comme étant plus facile que celle de la bpy.
- La structure très particulière de l'état B2A1-MC_{trans} (Figure 100) permet une conversion très facile de celui-ci vers l'état B2A1-MC_{cis}, plus bas en énergie, qui va favoriser la formation du photoproduit B2A2-GS_{cis}.

6. Conclusion

À partir de la caractérisation des états B3-MC_{pro-cis} et B3-MC_{pro-trans}, nous avons proposé un mécanisme pour la réaction modèle de photosubstitution d'un ligand bpy de [Ru(bpy)₃]²⁺ par deux molécules d'acétonitrile. Au cours de ce mécanisme, les états MC photoréactifs de [Ru(bpy)₃]²⁺ permettent, *via* un point de croisement, la formation d'espèces pentacoordinées très réactives par la décoordination partielle d'un ligand bpy, conduisant à une bpy monodente κ^1 . Nous avons proposé et caractérisé ces espèces ainsi que les photoproduits intermédiaires résultants de la coordination d'une première molécule de solvant, ces états n'ayant été que très peu caractérisés expérimentalement pour [Ru(bpy)₃]²⁺. La décoordination totale du ligand bpy nécessite l'absorption d'un second photon pour peupler les états excités ¹MLCT puis ³MLCT des photoproduits intermédiaires qui vont conduire ensuite à des états ³MC. Ces derniers vont permettre soit de décoordonner le ligand acétonitrile, et représenter ainsi une voie non productive pour la réaction, soit de décoordonner le ligand bpy κ^1 et ainsi former des espèces pentacoordinées à l'état triplet. On peut observer dans ces états une conversion facile entre isomères *cis* et *trans*, ainsi que deux points de croisement associés très proches en énergie des minima. Ces points de croisement mènent aux espèces singulet pentacoordinées qui vont réagir avec une seconde molécule d'acétonitrile pour former les photoproduits finaux.

III. Réactivité dans les états triplets

Nous nous sommes intéressés à la réactivité des états à couches fermées, où la molécule d'acétonitrile réagissait avec une espèce singulet pentacoordinée. Mais nous pouvons également envisager que la molécule d'acétonitrile réagisse avec un état excité triplet de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Ce type de réactivité, bien qu'autorisé selon les règles de conservation de spin de Wigner si le produit formé est également à l'état triplet,³⁶ n'est que très marginalement envisagée pour des réactions chimiques : il a été évoqué par Morokuma *et al.*²⁵ (Figure 63) dans le cas de la photoisomérisation du complexe $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{pynp})(\text{OH}_2)]^{2+}$, ou encore considéré par André-Barrès *et al.*³⁷ dans le cas de la réaction d'une molécule de dioxygène sur une espèce diénol. Cette réactivité a été étudiée par Kunnus *et al.*³⁸ pour la photosubstitution d'un ligand du complexe $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Figure 108), avec notamment l'étude de la réaction de coordination d'une molécule de solvant sur les intermédiaires tétracoordinés singulets et triplets $\text{Fe}(\text{CO})_4$. Dans cette étude, la réactivité des états triplets est mesurée comme étant beaucoup plus lente (50-100 ps) que celle dans les états singulets (200 fs) pour la formation d'une espèce $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$, mais elle est néanmoins possible.



Nous avons caractérisé précédemment deux états ^3MC : l'état $\text{B3-MC}_{\text{pro-cis}}$ et l'état $\text{B3-MC}_{\text{pro-trans}}$, présentant tous deux un quadrant ouvert propice à l'approche de l'acétonitrile. Pourquoi ne serait-il pas possible que ces états réagissent avec l'acétonitrile afin de former un produit dans un état triplet, $^3\text{MLCT}$ ou ^3MC ? Nous avons donc choisi d'étudier ce type de réactivité sur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et nous présentons dans cette partie une analyse détaillée des résultats obtenus et nous proposons un mécanisme pour ce type de réactivité.



La première réaction envisagée est une réaction où la molécule d'acétonitrile réagit avec un état B3-MC pour former l'espèce hexacoordinée κ^1 -B3A1-MLCT comprenant deux ligands bpy bidentes, un ligand bpy monodente κ^1 et un ligand acétonitrile. C'est-à-dire la réaction inverse de celle envisagée en partie III-2 pour la désactivation des états κ^1 -B3A1-MLCT via la décoordination de l'acétonitrile (Figure 91).

On étudie ici deux réactions : $\text{pro-cis} \rightarrow \text{cis}$ et $\text{pro-trans} \rightarrow \text{trans}$. Pour cela, nous analysons les calculs NEB présentés en Figure 91 en termes de géométries et d'orbitales. Pour faciliter la discussion, nous présenterons ces profils dans le sens $\text{B3} + \text{MeCN} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1}$ en utilisant le numéro des images comme abscisse et non plus la coordonnée de réaction définie dans le premier chapitre.



Nous étudions la réaction entre l'état $\text{B3-MC}_{\text{pro-cis}}$ et une molécule d'acétonitrile pour former l'état $\text{B3A1-MLCT}_{\text{cis}}$. Le profil énergétique du chemin d'énergie minimum obtenu est montré en Figure 109, la valeur de la population de spin de Mulliken de l'atome de ruthénium y est incluse pour suivre le changement de nature électronique. Nous rappelons que dans l'état $\kappa^1\text{-B3A1-MLCT}_{\text{cis}}$, la bpy anionique est celle contenant les atomes d'azote n°3 et 4.

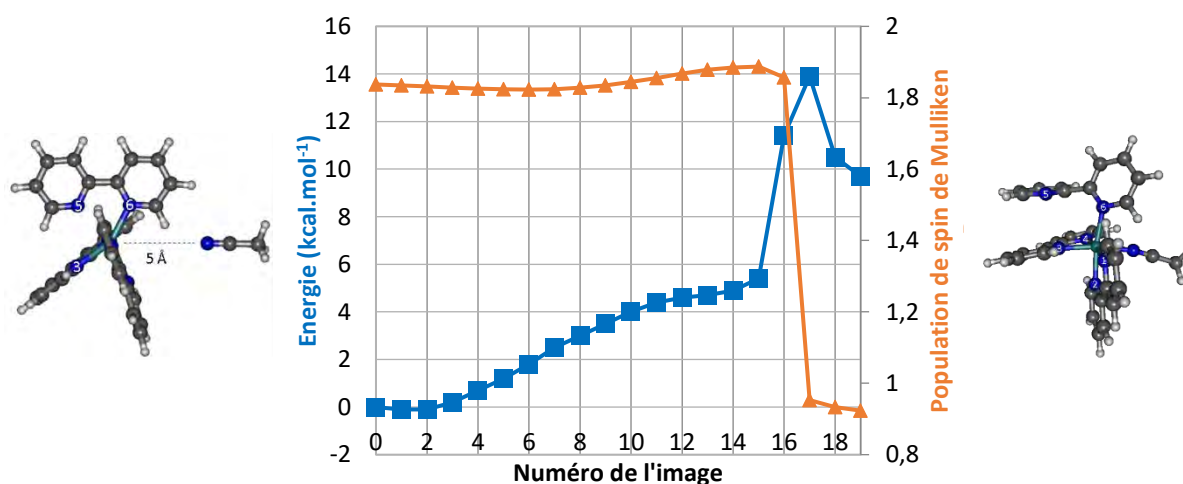


Figure 109 : Profil énergétique de la réaction $\text{B3-MC}_{\text{pro-cis}} + \text{MeCN} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1-MLCT}_{\text{cis}}$, en bleu, et population de spin sur le ruthénium, en orange

La différence d'énergie entre les deux extrémités est de 10 kcal.mol⁻¹. Sur le profil on peut voir une faible augmentation de l'énergie entre l'image 0 et l'image 15, puis un saut de 6 kcal.mol⁻¹ entre les images 15 et 16. Entre l'image 16 et l'image 17, la densité de spin de Mulliken sur le ruthénium chute brutalement, passant de 1.9 à 0.9, ce qui correspond au passage MC-MLCT.

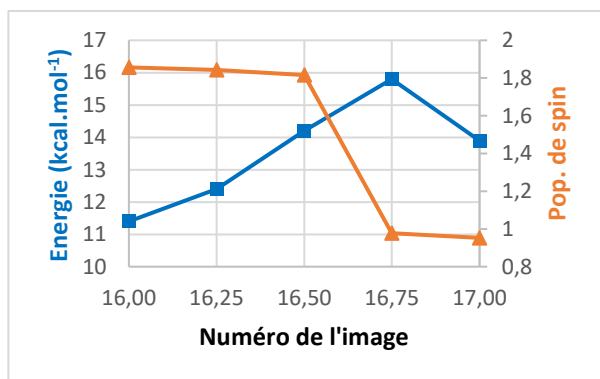


Figure 110 : Profil énergétique de la réaction entre les points 16 et 17 et variation de la population de spin sur le ruthénium

Afin de mieux décrire cette zone où se produit le changement de nature électronique, nous effectuons un calcul NEB à 5 points en utilisant comme extrémités les images 16 et 17. Le résultat est montré en Figure 110 ; les trois points intermédiaires sont nommés 16.25, 16.50 et 16.75.

Pour comprendre comment pouvait se faire cette réaction, nous avons étudié en détail les orbitales du système le long de la réaction, notamment lors du passage MC-MLCT. De plus, nous avons effectué des calculs NBO pour chaque image qui nous ont permis de calculer l'indice de liaison de Wiberg des différentes paires Ru-N, afin de pouvoir quantifier l'évolution des interactions Ru-N au cours de la réaction. (Figure 111)

Nous prendrons comme référence l'indice de liaison de Wiberg de la liaison Ru-N dans l'état fondamental de [Ru(bpy)₃]²⁺ : 0.44.

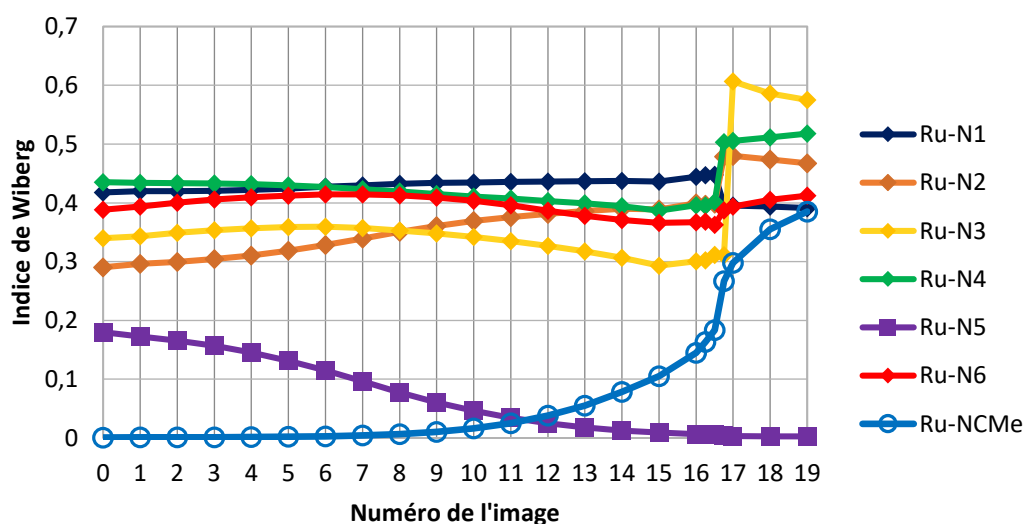


Figure 111 : Indice de Wiberg pour les différentes paires Ru-N au cours de la réaction B3-MC_{pro-cis} + MeCN → B3A1-MLCT_{cis} (les points 16.25, 16.50 et 16.75 sont inclus)

Dans l'état B3-MC_{pro-cis} + MeCN (image 0), les indices pour Ru-N₁, Ru-N₄ et Ru-N₆ sont proches de la valeur de référence (la numérotation est rappelée en Figure 112) alors que les indices pour Ru-N₃, Ru-N₂ et Ru-N₅ sont respectivement de 0.34, 0.29 et 0.18, ce qui cohérent avec les distances associées : 2.21 Å, 2.30 Å et 2.55 Å. L'indice de Wiberg entre le ruthénium et l'azote de l'acétonitrile est nul puisqu'il n'y a pas encore d'interaction entre le complexe et l'acétonitrile.

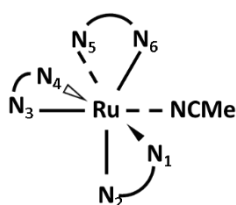


Figure 112 :
Numérotation utilisée
pour les atomes d'azote

Dans l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{cis} (image 19), les indices pour Ru-N₁, Ru-N₂, Ru-N₆ et Ru-NCMe sont compris entre 0.4 et 0.48. Les indices de Ru-N₃ et de Ru-N₄ sont de 0.58 et 0.52 car c'est cette bpy qui est anionique dans l'état MLCT, l'interaction Ru^{III}-bpy⁻ conduisant à des distances Ru-N plus courtes. Ici, l'azote N5 présente un indice nul, il n'y a plus d'interaction entre cet azote et le métal, la bpy correspondante est bien monodente.

Les variations les plus importantes sur les indices de Wiberg se produisent entre les images 16.50 et 16.75, c'est-à-dire quand on passe d'un état MC à un état MLCT, le changement de nature électronique étant fortement corrélé aux modifications de la sphère de coordination du métal.

Si on se focalise sur l'acétonitrile au cours de la réaction, on peut voir que l'indice de Wiberg correspondant n'augmente que très peu jusqu'à l'image 10, puis faiblement jusqu'à l'image 15 avant d'augmenter fortement avec le passage MC-MLCT. En comparant l'évolution de cet indice avec le profil énergétique de la réaction, on peut en conclure que le métal et l'acétonitrile n'interagissent pas avant l'image 10 et que la faible augmentation de l'énergie du système n'est due qu'à la distorsion du complexe. A partir de l'image 10 le métal et l'acétonitrile commencent à interagir, assez faiblement jusqu'à l'image 15 puis de plus en plus fortement.

Nous pouvons également observer une zone intermédiaire où les indices de Wiberg Ru-N₅ et Ru-NCMe sont assez faibles, il serait donc intéressant de déterminer si, comme dans les espèces couches fermées, il existe une zone où le complexe est *pentacoordiné* avant la formation de la liaison Ru-NCMe.

Pour discuter plus en détail de ces deux derniers points, commençons par identifier les orbitales impliquées dans la formation de la liaison Ru-NCMe à suivre le long de la réaction. Cela nous permettra ainsi de construire un diagramme de corrélation de ces orbitales et de proposer un modèle pour la réaction. Une première approximation utile est de considérer le complexe comme étant un complexe ML₆ octaédrique et ainsi s'appuyer sur le diagramme d'orbitales moléculaires correspondant (Figure 113) :

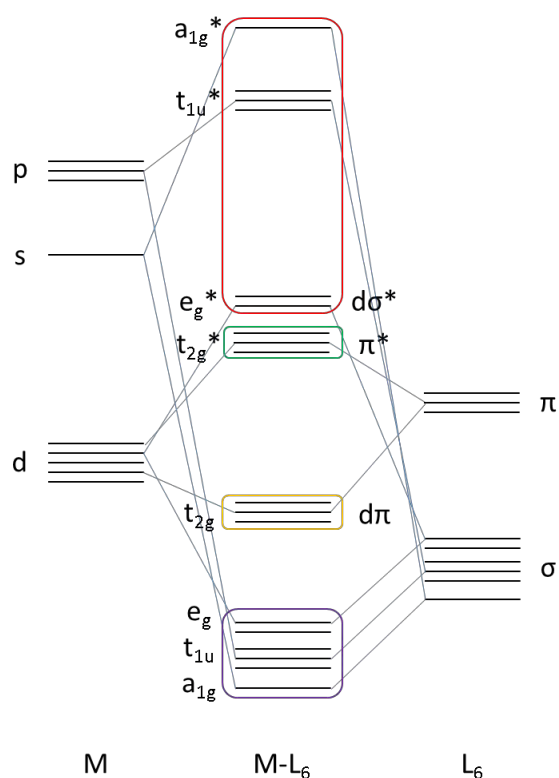


Figure 113 : Diagramme d'orbitales moléculaires pour un complexe ML_6 en symétrie octaédrique en présence de ligands π accepteurs

- Dans la réaction étudiée, la liaison Ru-N₅ se rompt et on forme une liaison Ru-NCMe, on étudiera donc l'évolution des orbitales liantes métal-ligand (bloc violet sur la Figure 113) ainsi que l'évolution du doublet non liant de l'acétonitrile.
- Il se produit un changement de nature électronique MC-MLCT au cours de cette réaction, on retiendra donc également les orbitales qui définissent ces états : l'orbitale $d\pi$ simplement occupée : le « trou » (dans le bloc jaune), et l'orbitale où se situe la particule, $d\sigma^*$ pour le ³MC (correspondant à une orbitale e_g^* du bloc rouge) et π^* pour l'état ³MLCT (bloc vert).
- Pour que l'acétonitrile se lie au métal, il est nécessaire qu'il existe une orbitale vacante portée majoritairement par le métal (bloc rouge) présentant un recouvrement avec le doublet non liant de l'acétonitrile. Nous chercherons donc à déterminer laquelle de ces orbitales métalliques sert à former la liaison Ru-NCMe.

En analysant les orbitales canoniques le long du chemin d'énergie minimum, les seules orbitales métalliques vacantes observées sont les orbitales antiliantes $d\sigma^*$ (simplement occupée ou vacante). Aucune orbitale issue de l'interaction des orbitales des ligands avec les orbitales s ou

p du métal n'est observée. Ces orbitales doivent être très hautes en énergie et par conséquent mal décrites lors de nos calculs. On considérera donc que les deux orbitales $d\sigma^*$ sont les seules orbitales susceptibles d'interagir avec le doublet non liant de l'acétonitrile.

Grâce à cette analyse des orbitales canoniques au cours de la réaction, on peut construire un diagramme d'orbitales moléculaires partiel en certains points remarquables, sur lequel on ne représente que les orbitales d'intérêt pour le système (Figure 114).

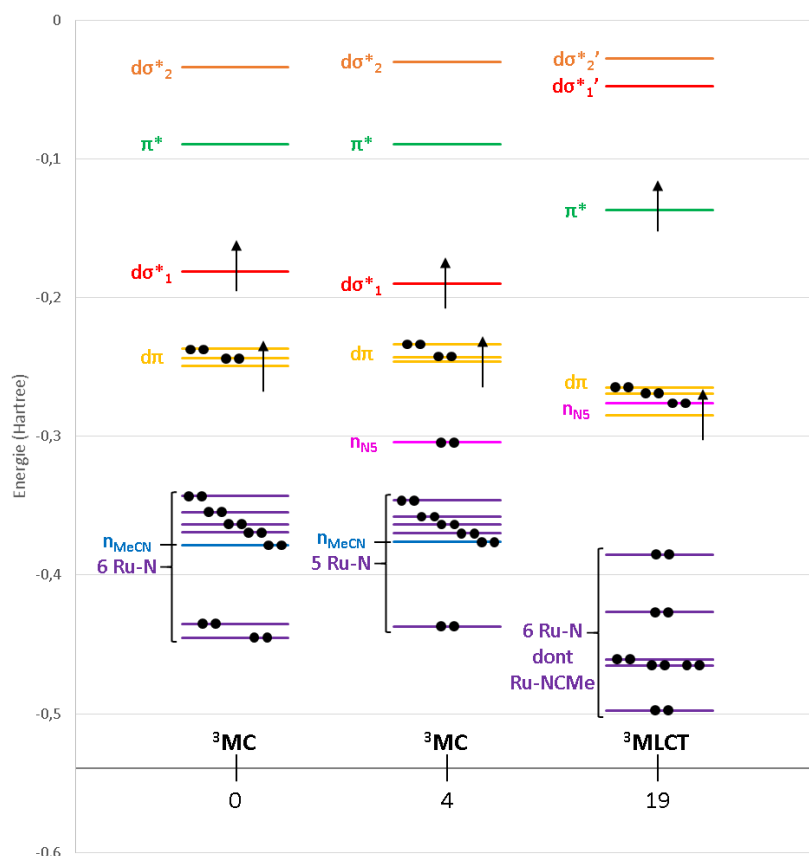


Figure 114 : Diagrammes d'orbitales moléculaires partiel pour l'état B3+A-MC_{pro-cis} (image 0), pour l'image 4 et pour l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{cis} (image 19)

À l'image 0, l'état B3-MC_{pro-cis} + MeCN, il y a six orbitales liantes Ru-bpy, représentées en violet : les trois ligands bpy sont donc bien bidentes dans l'état ${}^3\text{MC}$. On observe également le doublet non liant de l'acétonitrile à -0.38 Hartree, cette énergie correspond à celle obtenue dans la molécule isolée. Entre les images 0 et 3, il n'y a que peu de changement au niveau des orbitales du système. Mais à l'image 4, on peut observer un phénomène intéressant : il n'y a plus que 5 orbitales Ru-N liantes et on note la présence de l'orbitale correspondant au doublet non liant de l'azote N₅ à une énergie de -0.30 Hartree, donc la bpy 5-6 est monodente. À ce stade, l'acétonitrile ne présente pas encore d'interaction avec le métal. À partir de ce point et jusqu'à la formation

de la liaison Ru-NCMe, le complexe est donc pentacoordiné. À l'image 19, l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{cis}, on observe bien six orbitales Ru-N, dont une présente un recouvrement liant entre le ruthénium et l'acétonitrile. Dans cet état, on notera les orbitales antiliantes métal-ligand $d\sigma^*_1$ et $d\sigma^*_2$, le passage MC→MLCT ayant modifié leur composition. Les orbitales $d\pi$, n_{N5} et les différentes orbitales Ru-N_{bpy} n'étant pas cruciales dans le mécanisme, on se concentrera par la suite sur les orbitales $d\sigma^*$, l'orbitale π^* qui accueille l'électron dans l'état MLCT et les orbitales impliquant l'acétonitrile (doublet non liant ou liaison Ru-NCMe). On trace l'énergie de ces quatre orbitales le long du chemin de réaction en Figure 115.

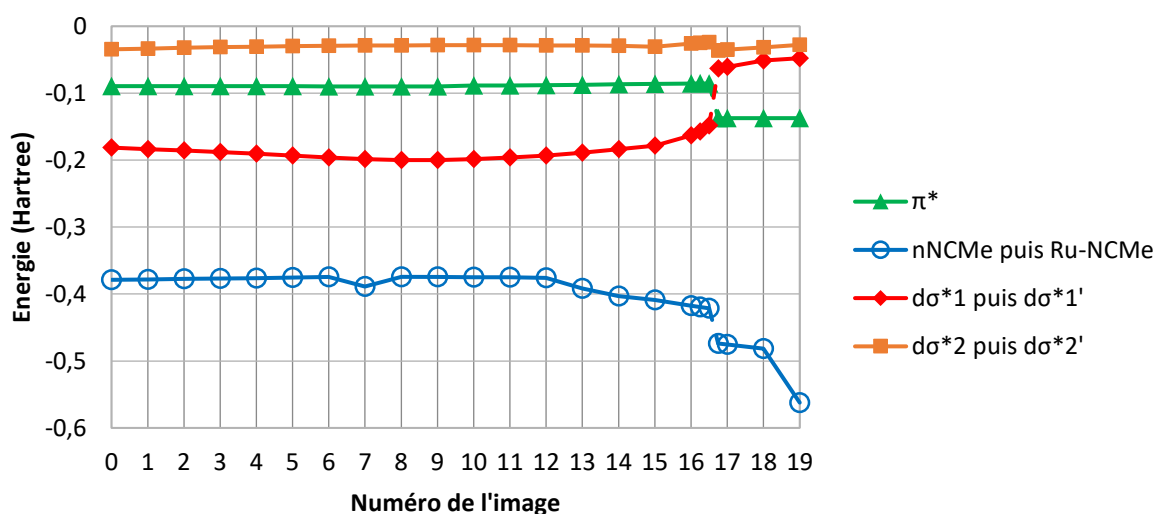


Figure 115 : Energie des orbitales étudiées au cours de la réaction. On ne corrèle pas les orbitales entre les images 16.50 et 16.75 du fait de la repolarisation de celles-ci.

On peut observer que l'énergie des orbitales $d\sigma^*_2$ et π^* ne varie que très peu avant le passage MC → MLCT. Après le point 16.75, l'orbitale π^* se stabilise car elle est occupée par un électron. L'énergie des orbitales $d\sigma^*_1$ et n_{NCMe} varie peu avant l'image 10, puis celle de l'orbitale $d\sigma^*_1$ augmente légèrement jusqu'au point 16.50 puis brutalement au point 16.75 quand l'orbitale devient vacante. L'énergie de l'orbitale n_{NCMe} quant à elle diminue jusqu'à la formation de la liaison Ru-NCMe. Or c'est à partir de l'image 10 que l'indice de Wiberg pour Ru-NCMe voit sa valeur augmenter (Figure 111). La variation de l'énergie de ces deux orbitales est concomitante à l'approche de l'acétonitrile et montre que ce sont elles qui interagissent pour former la liaison Ru-NCMe.

Afin de quantifier l'interaction entre les orbitales $d\sigma^*$ et le doublet non liant de l'acétonitrile, et ainsi identifier quelle est celle qui permettra de former la liaison Ru-NCMe, il est possible d'effectuer une perturbation au second ordre de la matrice de Fock dans la base des

orbitales NBO. Cela permet de calculer l'énergie de stabilisation (notée E2 dans le code NBO) que gagnerait le système en délocalisant sa densité électronique depuis une orbitale occupée donnée vers une orbitale vacante donnée. Cette énergie permet de déterminer quelles interactions permettraient de stabiliser au plus le système et représente donc un outil utile pour évaluer la donation et la rétrodonation dans les complexes de métaux de transition. Dans la Figure 116, cette énergie est tracée en considérant le doublet non liant de l'acétonitrile comme orbitale donneuse et les orbitales $d\sigma^*$ comme acceptrices. L'interaction entre le métal et l'acétonitrile semblant être négligeable avant l'image 10, on trace l'énergie E2 uniquement entre les images 10 et 16.50, celle-ci étant la dernière image de nature MC.

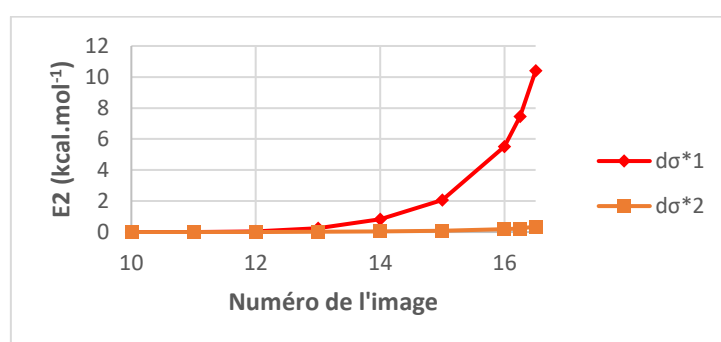


Figure 116 : Energie de stabilisation E2 entre le doublet non liant de l'acétonitrile et les orbitales $d\sigma^*$ du complexe entre les images 10 et 16.50

A l'image 16.50, l'énergie de stabilisation entre le doublet non liant et l'orbitale $d\sigma^*_1$ est de 10 kcal.mol⁻¹ alors qu'elle est quasiment nulle pour l'orbitale $d\sigma^*_2$. Ceci montre que c'est l'orbitale $d\sigma^*_1$ qui interagit le plus avec l'acétonitrile.

Nous allons maintenant nous concentrer sur les deux images encadrant le passage MC→MLCT : les images 16.50 et 16.75, en construisant le diagramme de corrélation partiel entre ces deux images (Figure 117).

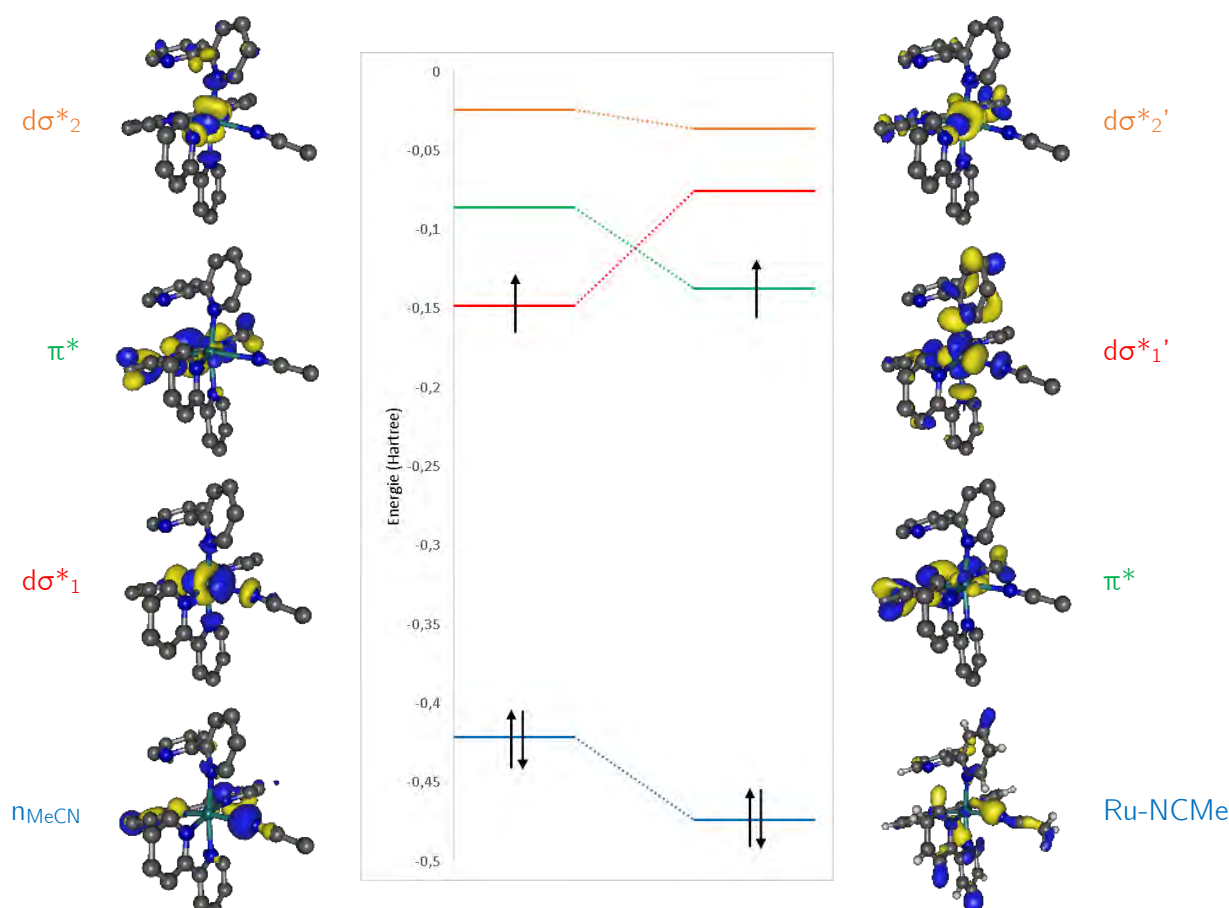


Figure 117 : Diagramme de corrélation des orbitales impliquées dans la formation de la liaison Ru-NCMe entre les points 16.50 et 16.75

On remarque que le doublet non liant de l'acétonitrile présent à l'image 16.50 est remplacé à l'image 16.75 par une orbitale bien plus basse en énergie correspondant à une liaison Ru-NCMe et avec un poids assez faible sur le métal, ce qui peut être expliqué par la distance métal-ligand encore assez importante : ici 2.33 Å. A l'image 16.75, il y a un total de six orbitales liantes Ru-N, le complexe est hexacoordiné.

On peut également confirmer quelle orbitale $d\sigma^*$ est impliquée dans la formation de la liaison Ru-NCMe. Au point 16.50 l'orbitale $d\sigma^*_2$ ne présente aucun recouvrement avec le doublet de l'acétonitrile, il n'y a donc pas d'interaction possible entre ces orbitales. En revanche, l'orbitale $d\sigma^*_1$ présente un lobe directement orienté vers l'acétonitrile, ce qui confirme nos observations précédentes sur l'énergie de stabilisation E2 de ces orbitales. Mais tant que le complexe est dans un état 3MC , cette orbitale est occupée par un électron.

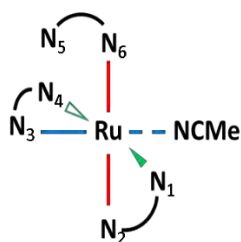


Figure 118 : Rappel de la numérotation utilisée pour les atomes d'azote, les axes N-Ru-N ont été colorés pour faciliter la discussion

Nous remarquons également que la création de la liaison Ru-NCMe entraîne une repolarisation des orbitales métal-ligand : on peut le voir notamment en comparant les orbitales $d\sigma^*$ aux points 16.50 et 16.75. L'orbitale $d\sigma^*_1$ présente très majoritairement une composante sur l'axe N₃-Ru-NCMe (en bleu sur la Figure 118) au point 16.50 alors que l'orbitale $d\sigma^*_1$ a en plus une forte composante sur l'axe N₂-Ru-N₆ (en rouge) au point 16.75. A l'inverse, l'orbitale $d\sigma^*_2$ se développe sur deux directions : N₁-Ru-N₄ (en vert) et N₂-Ru-N₆ (en rouge) alors que seul l'axe N₁-Ru-N₄ (en vert) apparaît sur l'orbitale $d\sigma^*_2$.

Sur la base de l'analyse des orbitales $d\sigma^*$, π^* et n_{MeCN} , de leur énergie et de leurs interactions, nous proposons donc le mécanisme suivant : l'approche de l'acétonitrile, et plus particulièrement de son doublet non liant, va déstabiliser par effet électrostatique l'orbitale $d\sigma^*_1$. A une certaine distance Ru-NCMe (comprise entre 2.40 Å et 2.33 Å, respectivement au point 16.50 et 16.75), l'énergie de l'orbitale $d\sigma^*_1$ devient supérieure à l'énergie de l'orbitale π^* . L'électron est transféré sur cette dernière et le système passe d'un état MC à un état MLCT. L'orbitale $d\sigma^*_1$ désormais vacante interagit avec le doublet non liant de l'acétonitrile pour former deux nouvelles orbitales : une orbitale liante Ru-NCMe et une nouvelle orbitale antiliante $d\sigma^*_1$ '. La coordination de l'acétonitrile est donc rendue possible grâce au passage MLCT-MC.



L'étude de la réaction $B3-MC_{\text{pro-cis}} + \text{MeCN} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1-MLCT}_{\text{cis}}$ nous a permis de proposer un modèle orbitalaire pour expliquer comment se faisait la coordination de l'acétonitrile sur l'état *cis*. On étudie maintenant la réaction $B3-MC_{\text{pro-trans}} + \text{MeCN} \rightarrow \kappa^1\text{-B3A1-MLCT}_{\text{trans}}$. On effectue ici un calcul NEB à 20 images et le profil énergétique du chemin d'énergie minimum obtenu est tracé en Figure 119. Dans l'état $\kappa^1\text{-B3A1-MLCT}_{\text{trans}}$, la bpy anionique est celle contenant les atomes d'azote n°1 et 2.

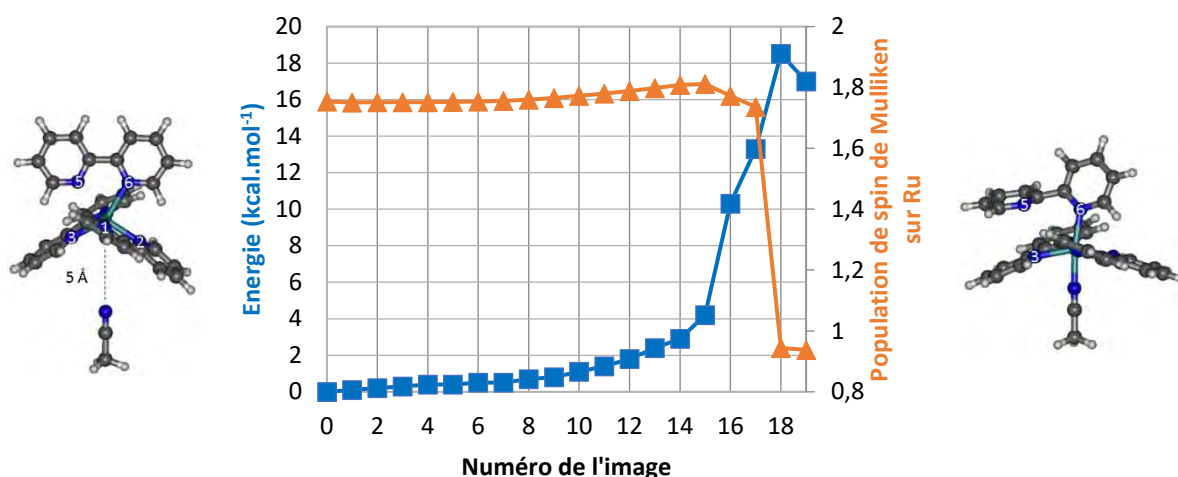


Figure 119 : Profil énergétique de la réaction $B3-MC_{pro-trans} + MeCN \rightarrow \kappa^1-B3A1-MLCT_{trans}$ et population de spin sur le ruthénium

De la même manière que dans le cas de l'isomère *cis*, on détaille davantage la zone où s'effectue le passage MC-MLCT en effectuant une NEB à 5 points, ici entre les points 17 et 18 (Figure 120).

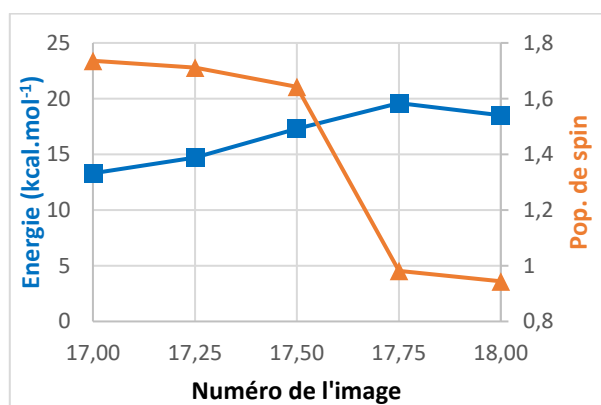


Figure 120 : Profil énergétique entre les points 17 et 18 et variation de population de spin sur le ruthénium

Intéressons-nous maintenant aux indices de Wiberg des paires Ru-N au cours de la réaction. Dans l'état $B3-MC_{pro-trans}$ (image 0), deux liaisons Ru-N sont fortement allongées par l'occupation de l'orbitale $d\sigma^*$: la liaison Ru-N₅ à 2.53 Å et la liaison Ru-N₆ à 2.38 Å (numérotation rappelée en Figure 121), ce qui est clairement visible au niveau de leur indice de Wiberg de 0.19 et 0.26 (Figure 122). Les liaisons Ru-N en *trans* de celles-ci, Ru-N₂ et Ru-N₃, subissent également une faible elongation et présentent des indices à 0.36 et 0.41 alors que les indices des liaisons Ru-N₁ et Ru-N₄ ont une valeur très proche de celle des liaisons dans l'état fondamental (0.44).

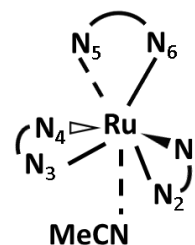


Figure 121 : Numérotation utilisée pour les atomes d'azote

L'indice de liaison entre le ruthénium et l'azote de l'acétonitrile est nul jusqu'à l'image 8 avant d'augmenter lentement jusqu'à l'image 17.50. Entre cette image et la suivante, on note une forte augmentation de l'indice pour finalement atteindre une valeur de 0.45 dans l'état B3A1-MLCT_{trans} (image 19). Dans l'état κ^1 -B3A1-MLCT_{trans} les deux indices les plus élevés sont ceux des liaisons les plus courtes impliquant les atomes d'azote de la bpy anionique, Ru-N₁ et Ru-N₂.

Il y a également dans cette réaction une zone intermédiaire où les valeurs des indices de Wiberg des atomes d'azote de l'acétonitrile, ligand entrant, et N₅, ligand partant, sont faibles. On imagine donc, comme pour la réaction sur l'état B3-MC_{pro-cis} + MeCN, que le complexe devient pentacoordiné au cours de la réaction avant la formation de la liaison Ru-NCMe.

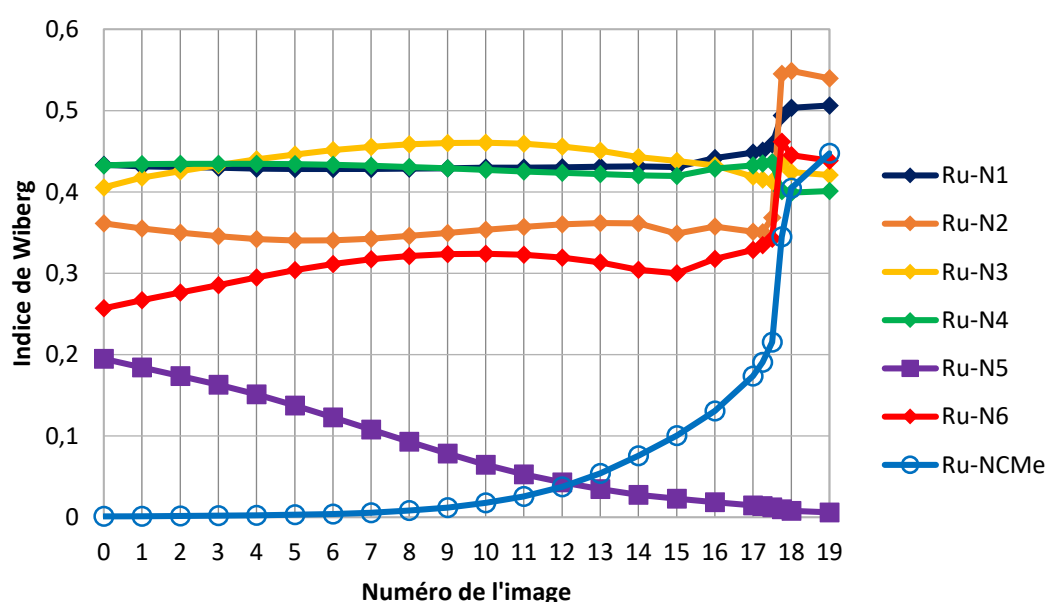


Figure 122 : Indice de Wiberg pour les différentes paires Ru-N au cours de la réaction B3-MC_{pro-trans} + MeCN → B3A1-MLCT_{trans}

Pour analyser plus en détail la réaction, on détermine quelles orbitales métalliques pourront interagir avec le doublet non liant de l'acétonitrile pour former la liaison. Parmi les orbitales canoniques, on identifie deux orbitales antiliantes métal-ligand : les orbitales d σ^* . On tracera donc l'évolution de l'énergie de ces orbitales au cours de la réaction, de même que celle du doublet non liant de l'acétonitrile et l'orbitale π^* qui accueille l'électron dans l'état MLCT (Figure 123).

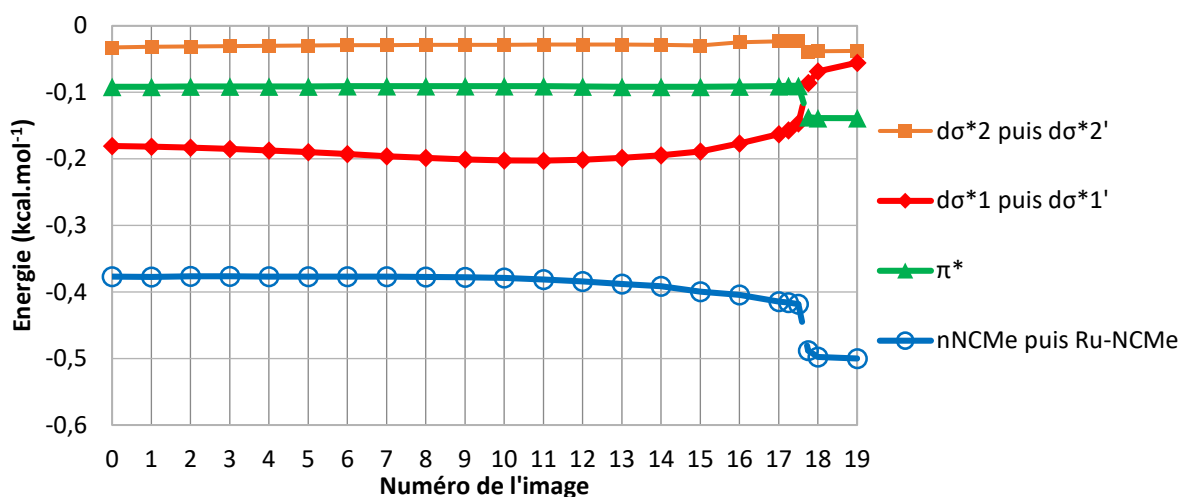


Figure 123 : Energie des orbitales pertinentes pour la réaction $B3-MC_{pro-trans} + MeCN \rightarrow B3A1-MLCT_{trans}$

L'énergie des orbitales $d\sigma^*_2$ et π^* ne varie que très peu avant le passage MC-MLCT. En revanche, l'orbitale $d\sigma^*_1$ est progressivement déstabilisée à partir de l'image 10. C'est cette dernière qui semble interagir le plus avec le doublet non liant de l'acétonitrile et qui donc va servir à former la liaison Ru-NCMe. Pour le confirmer, on calcule l'énergie de stabilisation E2 pour les deux orbitales $d\sigma^*$ entre les images 10 et 17.50, image correspondant au dernier état MC. A l'image 17.50 l'énergie de stabilisation de l'orbitale $d\sigma^*_1$ vaut 16 kcal.mol⁻¹ alors que celle de l'orbitale $d\sigma^*_2$ n'est que de 4 kcal.mol⁻¹.

Pour détailler davantage le passage MC→MLCT, on construit le diagramme de corrélation entre les deux images encadrant ce passage : les points 17.50 et 17.75 (Figure 124).

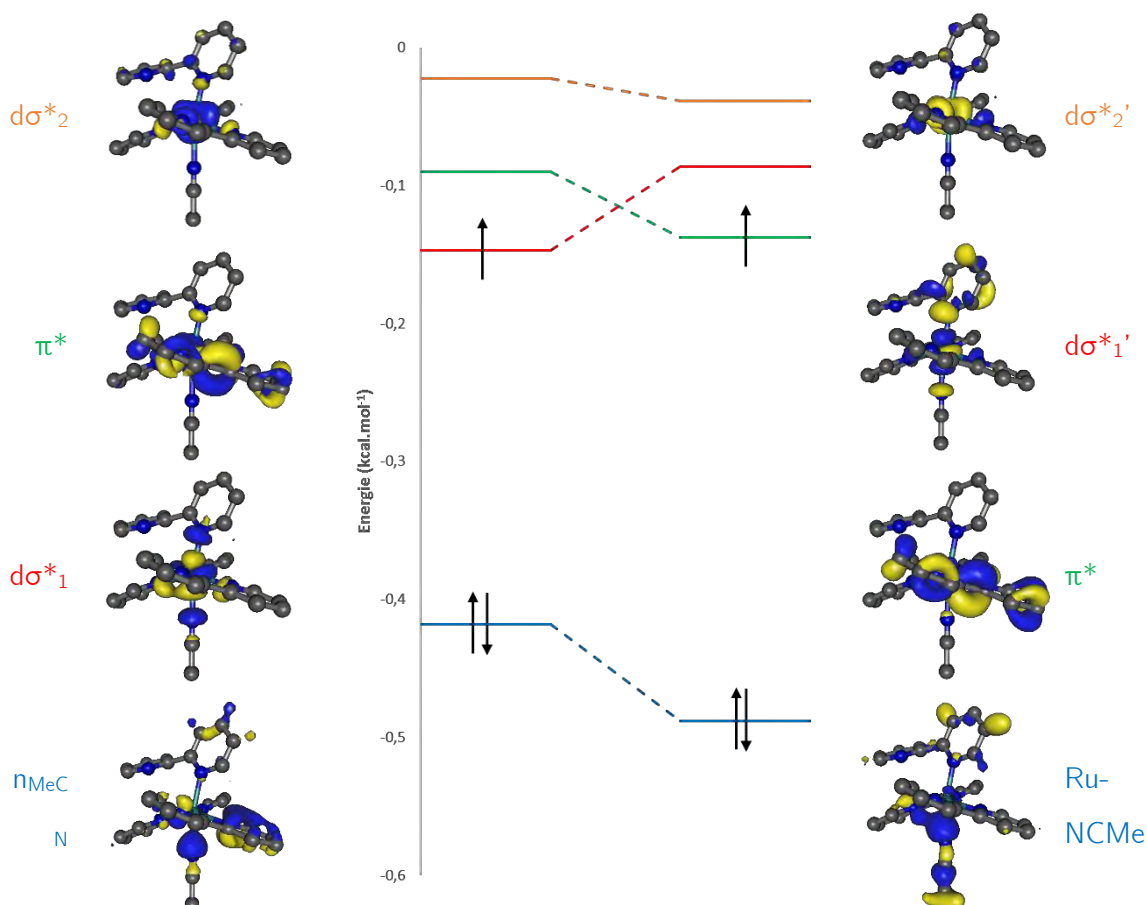


Figure 124 : Diagramme de corrélation des orbitales impliquées dans la formation de la liaison Ru-NCMe entre les points 17.50 et 17.75

Au point 17.50, on observe cinq orbitales correspondant à des liaisons Ru-N et l'orbitale portée par l'acétonitrile ne présente pas d'interaction avec le métal. De plus, l'orbitale $d\sigma^*_2$ ne présente qu'un recouvrement faible avec le doublet de l'acétonitrile, contrairement à l'orbitale $d\sigma^*_1$ dont un des lobes est directement orienté vers ce doublet. Le recouvrement observé est donc en accord avec l'énergie de stabilisation E2 calculée pour ces orbitales. Au point 17.75, après le passage MC→MLCT, on observe six orbitales correspondant aux liaisons Ru-N, dont la liaison Ru-NCMe.

Au cours de la réaction, la liaison Ru-NCMe est formée par l'interaction entre le doublet non liant de l'acétonitrile et l'orbitale $d\sigma^*_1$. Mais cette interaction n'est possible que si cette orbitale est vacante. On observe donc ici un mécanisme similaire pour les réactions avec les isomères *cis* et *trans* qui implique que le système passe d'un état MC à un état MLCT pour permettre l'interaction nécessaire à la formation de la liaison Ru-NCMe.

Nous avons proposé un modèle orbitalaire le long des chemins de réaction entre les états triplets B3-MC, *cis* et *trans*, et l'acétonitrile. Cependant, il est important de noter que dans le sens considéré MC→MLCT, ces deux réactions sont endothermiques avec des barrières énergétiques significatives valant entre 16 et 20 kcal.mol⁻¹. Dans le sens inverse MLCT→MC, on observe des barrières beaucoup plus faibles de 6 et 3 kcal.mol⁻¹ : comme évoqué lors de la description des états κ¹-B3A1-MLCT, ces derniers représentent un point charnière au sein de la surface triplet : ils peuvent soit évoluer vers des états MC permettant la décooordination du ligand bpy κ¹, soit retourner au monde B3, ce qui constitue un piégeage de la réactivité.

2. B3-MC + MeCN → κ¹-B3A1-MC

De même que les états B3-MC_{pro-cis} et B3-MC_{pro-trans} peuvent réagir avec une molécule d'acétonitrile pour former les états κ¹-B3A1-MLCT, nous pouvons également envisager que la réaction de l'acétonitrile sur les espèces MC permette de former directement l'état κ¹-B3A1-MC, *cis* ou *trans*, ces états étant sensiblement plus bas en énergie que les états κ¹-B3A1-MLCT. Pour explorer cette voie réactionnelle, nous avons réalisé des calculs NEB entre les structures B3-MC+MeCN construites précédemment et les structures optimisées κ¹-B3A1-MC. Lors de cette réaction, on décoordine totalement l'un des atomes d'azote d'un ligand bpy et on allonge fortement la seconde liaison Ru-N de cette même bpy. Dans un même temps, on approche la molécule d'acétonitrile en *cis* ou en *trans* de cette liaison.

a. B3-MC_{pro-cis} + MeCN → κ¹-B3A1-MC_{cis}

On s'intéresse en premier lieu à la réaction de l'acétonitrile sur l'état B3-MC_{pro-cis} pour former le complexe κ¹-B3A1-MC_{cis}. On trace le profil énergétique de la réaction et la population de spin de Mulliken sur l'atome de ruthénium en Figure 125. Ici, il n'y a pas de changement de nature électronique et le spin sur le métal reste proche d'une valeur de 1.8. L'augmentation de l'énergie est beaucoup plus progressive que dans le cas des réactions MC → MLCT vues précédemment (Figure 109 et Figure 119), avec une barrière de 8 kcal.mol⁻¹.

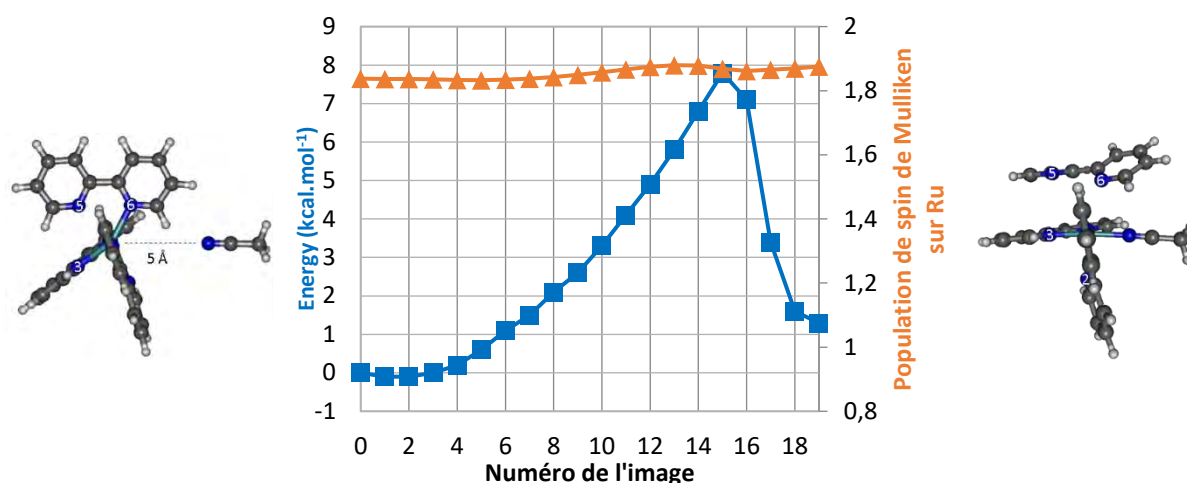


Figure 125 : Profil énergétique de la réaction $B3-MC_{pro-cis} + MeCN \rightarrow \kappa^1-B3A1-MC_{cis}$ et population de spin de Mulliken sur le métal

Nous avons calculé les indices de liaison de Wiberg pour les paires Ru-N à tous les points du chemin d'énergie minimum (Figure 126). On peut noter que l'indice pour Ru-NCMe, initialement nul, commence à augmenter vers l'image 9 avec la plus forte augmentation de sa valeur entre les images 15 et 17 pour finalement arriver à une valeur de 0.42. Les indices concernant les atomes d'azote de la bpy qui se décoordine, N₅ et N₆, voient leur valeur diminuer le long du chemin : celui de Ru-N₅, déjà faible à l'image 0, diminue au cours de la réaction pour tendre vers zéro, alors que celui de Ru-N₆, qui valait initialement 0.39, chute à une valeur de 0.10 dans l'état $\kappa^1-B3A1-MC_{cis}$ (image 19). Ceci montre que l'azote N₅ est bien décoordiné alors que l'azote N₆ présente encore une interaction faible avec le métal dans l'état $\kappa^1-B3A1-MC_{cis}$. Enfin, on peut noter que dans cet état, l'indice pour Ru-N₂ est plus faible que celui des autres liaisons Ru-N. On l'explique par le fait que cet azote est directement dans l'axe de l'orbitale $d\sigma^*$ antiliante occupée, ce qui conduit à l'élongation et à l'affaiblissement de cette liaison.

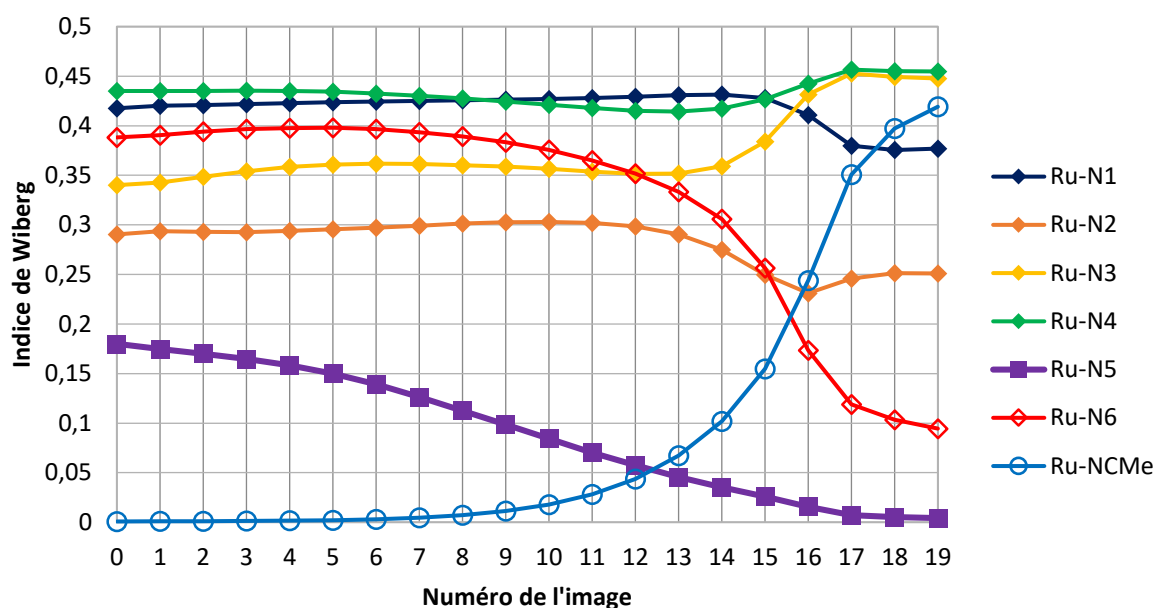


Figure 126 : Indice de Wiberg pour les différentes paires Ru-N au cours de la réaction $B3-MC_{pro-cis} + MeCN \rightarrow \kappa^1-B3A1-MC_{cis}$

On étudie ensuite l'énergie de trois orbitales le long du chemin : les deux orbitales $d\sigma^*$, aucune autre orbitale métallique n'ayant été observée, et le doublet non liant de l'acétonitrile (Figure 127). On nommera ici aussi $d\sigma^*_1$ l'orbitale $d\sigma^*$ simplement occupée et $d\sigma^*_2$ celle qui est vacante. L'énergie de l'orbitale π^* la plus basse ne varie pas et il n'y a pas de conversion vers un état MLCT au cours de la réaction, cette orbitale ne sera donc pas considérée.

En suivant l'évolution de l'énergie de ces orbitales, on peut observer une faible variation d'énergie, du même ordre de grandeur, pour les deux orbitales $d\sigma^*$ à partir de l'image 14. Le doublet non liant de l'acétonitrile voit quant à lui son énergie diminuer à partir de l'image 10. La corrélation entre les orbitales devient difficile à partir du point le plus haut en énergie du profil réactionnel (schématisée en pointillés à partir de l'image 15), nous étudierons plus en détail cette partie de la réaction par la suite.

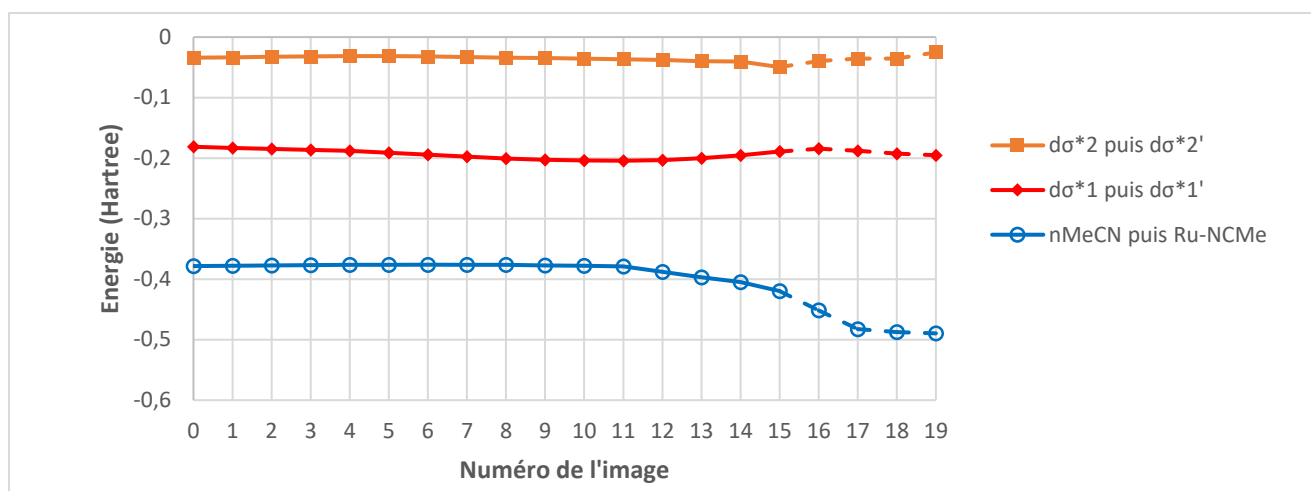


Figure 127 : Energie des orbitales pertinentes pour la réaction $B3-MC_{pro-cis} + MeCN \rightarrow \kappa^1-B3A1-MC_{cis}$

L'énergie de stabilisation E2 pour le doublet non liant de l'acétonitrile a été calculée entre les points 10 et 15 (Figure 128) pour les deux orbitales $d\sigma^*$. Dans les deux cas, on obtient une énergie d'environ 3 kcal.mol⁻¹ à l'image 15. On ne peut donc pas discriminer l'une ou l'autre des orbitales.

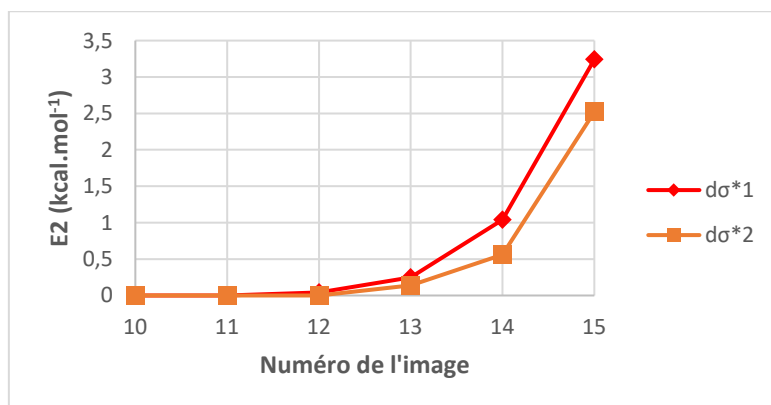


Figure 128 : Energie de stabilisation entre le doublet non liant de l'acétonitrile et les orbitales $d\sigma^*$

On observe un changement important des contributions dans ces orbitales aux points 15, 16 et 17, montrées en Figure 129. De plus on peut noter qu'à l'image 15, les deux orbitales $d\sigma^*$ présentent un recouvrement avec le doublet non liant de l'acétonitrile, ce qui est en accord avec le calcul de l'énergie de stabilisation pour ces orbitales.

- Entre les points 15 et 16, le doublet non liant de l'acétonitrile est remplacé par une orbitale $d\sigma$ liante impliquant les atomes d'azote N_1 et N_4 ainsi que celui de l'acétonitrile.
- Entre les points 16 et 17, les orbitales sont sujettes à une repolarisation importante. L'orbitale $d\sigma$ qui assurait la liaison Ru-NCMe au point 16 est localisée au point 17 sur

l'axe N_3 -Ru-NCMe, avec un très fort poids sur Ru-NCMe. Les orbitales $d\sigma^*$ sont également modifiées : l'orbitale $d\sigma^*_2$ qui était localisée selon l'axe N_1 -Ru- N_4 est maintenant localisée dans le plan contenant le métal et les atomes N_1 , N_3 , N_4 et N_a . L'orbitale $d\sigma^*_1$ qui était localisée dans le plan Ru- N_2 - N_3 - N_6 -NCMe est désormais sur l'axe N_2 -Ru- N_6 .

Il est ici plus difficile de déterminer quelle orbitale $d\sigma^*$ interagit avec le doublet non liant de l'acétonitrile, la repolarisation observée entre les images 15 et 17 empêchant de corréler ces orbitales.

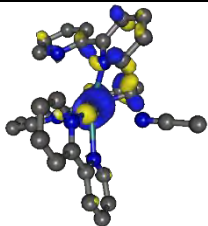
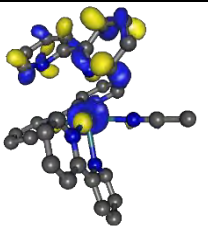
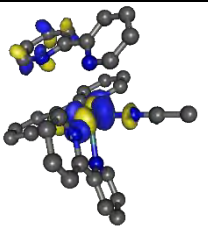
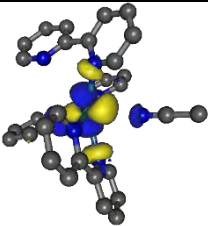
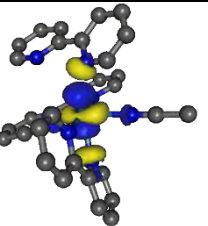
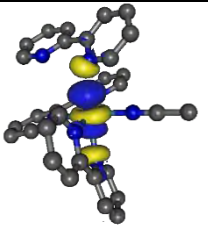
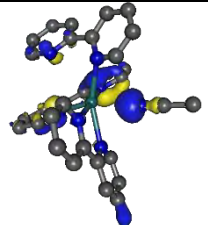
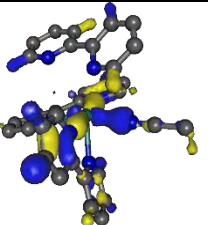
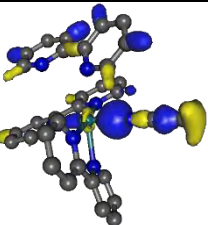
Image	15	16	17
$d\sigma^*_2$ puis $d\sigma^*_{2'}$			
$d\sigma^*_1$ puis $d\sigma^*_{1'}$			
n_{MeCN} puis Ru-NCMe			

Figure 129 : Orbitales $d\sigma^*_2$, $d\sigma^*_1$ et portée par MeCN aux points 15, 16 et 17

Malgré la difficulté d'établir une corrélation claire, on peut voir que le doublet non liant de l'acétonitrile va interagir avec les orbitales métalliques $d\sigma^*$ pour former la liaison Ru-NCMe, ce qui induit une forte repolarisation. On peut imaginer que, comme pour les réactions $B3-MC \rightarrow \kappa^1$ -B3A1-MLCT, il est nécessaire que l'orbitale métallique servant à la formation de la liaison soit vacante, la différence étant dans cette réaction et que si l'orbitale impliquée est initialement occupée, l'électron n'est pas transféré vers une orbitale π^* mais vers la seconde orbitale $d\sigma^*$.

b. $B3-MC_{pro-trans} + MeCN \rightarrow \kappa^1-B3A1-MC_{trans}$

Après avoir considéré la réaction pour l'isomère *cis*, on étudie la réaction de l'état $B3-MC_{pro-trans}$ avec l'acétonitrile pour former l'état $\kappa^1-B3A1-MC_{trans}$. Le profil énergétique obtenu (Figure 130) montre une augmentation progressive de l'énergie jusqu'à l'image 14, pour une barrière énergétique de 8 kcal.mol⁻¹.

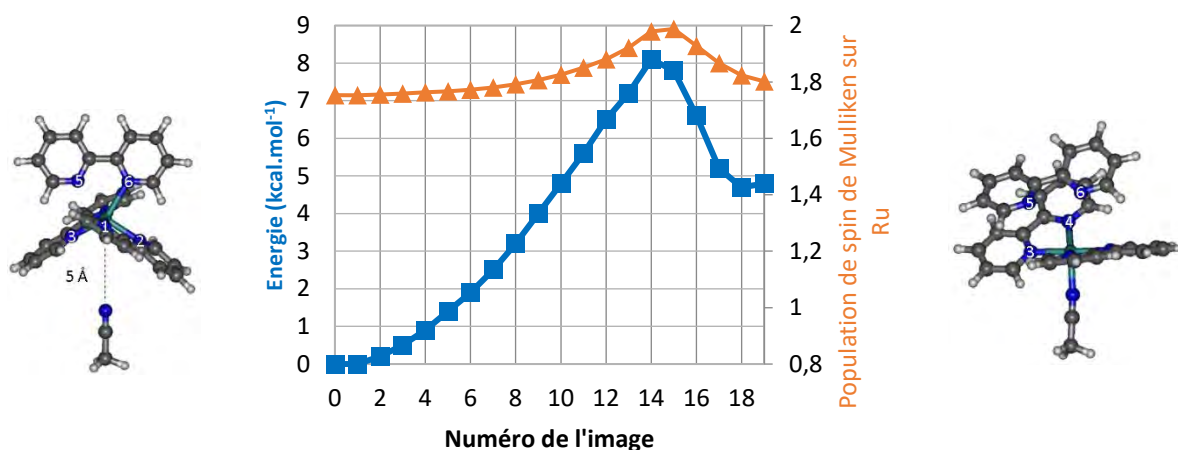


Figure 130 : Profil énergétique de la réaction $B3-MC_{pro-trans} + MeCN \rightarrow \kappa^1-B3A1-MC_{trans}$ et population de spin de Mulliken sur le métal

L'étude des orbitales le long du chemin d'énergie minimum montre un comportement similaire à celui observé sur le chemin *cis*, la liaison Ru-NCMe résultant d'une interaction possible entre l'orbitale $d\sigma^*_1$ et le doublet non liant de l'acétonitrile. Ces orbitales ne seront donc pas détaillées dans cette partie.

Dans ces réactions pour former directement les états $\kappa^1-B3A1-MC$ à partir des états $B3-MC$, les barrières d'énergie sont plus faibles (environ 8 kcal.mol⁻¹) que pour les réactions formant les états $\kappa^1-B3A1-MLCT$ (environ 15 kcal.mol⁻¹). Un point intéressant est que, dans les deux cas, ces réactions ne nécessitent pas l'absorption d'un second photon pour mener aux photoproduits finaux. Cependant, ces réactions sont en compétition avec la formation des intermédiaires pentacoordinés $\kappa^1-B3-GS$ via les points de croisement $B3-MECP$. Ces derniers étant très proches des états $B3-MC$ (seulement 1 kcal.mol⁻¹ plus haut en énergie), le croisement intersystème, bien qu'interdit de spin, se fera donc préférentiellement.³⁹

On note tout de même que si on considère les réactions dans le sens inverse $\kappa^1-B3A1-MC \rightarrow B3-MC$, la barrière énergétique est plus faible pour les espèces *trans*,

3 kcal.mol⁻¹, que pour les espèces *cis*, 7 kcal.mol⁻¹. Dans ces réactions, on pourrait donc assister à un piégeage de la réactivité plus important pour le produit *trans* que pour le produit *cis*, en accord avec la formation majoritaire des photoproduits *cis* observée expérimentalement.

3. Approche de l'acétonitrile sur les états triplets

Nous avons considéré dans ce chapitre l'approche de la molécule d'acétonitrile comme se faisant face à la lacune électronique dans le cas des espèces pentacoordinées à couches fermées, ce qui est chimiquement pertinent car il existe une interaction attractive entre ce site électrophile et le doublet non liant de l'acétonitrile. Nous avons considéré le même type d'approche sur les états triplets, excepté que dans ce cas-là l'interaction est répulsive, l'orbitale métallique étant occupée, ce qui conduit à une repolarisation des orbitales métalliques avec l'approche de l'acétonitrile pour permettre la réaction. On pourrait imaginer un autre type d'approche, en ne plaçant pas l'acétonitrile face aux quadrants des états B3-MC. C'est ce que nous avons simulé en réalisant des calculs NEB pour les réactions croisées :

- $B3-MC_{pro-cis} + MeCN \rightarrow \kappa^1-B3A1-MLCT_{trans}$
- $B3-MC_{pro-trans} + MeCN \rightarrow \kappa^1-B3A1-MLCT_{cis}$

Les calculs NEB ont permis d'observer une conversion B3-MC_{pro-cis}/B3-MC_{pro-trans}, dont la barrière est quasi-nulle, avant le passage MC → MLCT et la coordination de l'acétonitrile, conduisant aux réactions B3-MC_{pro-cis} + MeCN → $\kappa^1-B3A1-MLCT_{cis}$ et B3-MC_{pro-trans} + MeCN → $\kappa^1-B3A1-MLCT_{trans}$. Ceci montre que le choix de l'approche de l'acétonitrile dans ces réactions n'influe pas sur les barrières d'énergie, mais aussi et surtout qu'il existe déjà une connexion entre les deux mécanismes en ce point.

Nous pouvons également nous intéresser à un autre état intervenant dans le mécanisme, présentant encore plus clairement cette connexion et les différentes possibilités d'approche pour le solvant : l'état B2A1-MC_{trans}. En analysant la structure et les orbitales simplement occupées (Figure 131) de cet état, nous pouvons mettre en évidence une caractéristique intéressante : cet état présente une structure intermédiaire, entre structure de « type » *cis* et *trans*. On observe un angle de 120° entre les deux ligands bpy et un angle de 90° entre l'acétonitrile et l'un des ligands bpy.

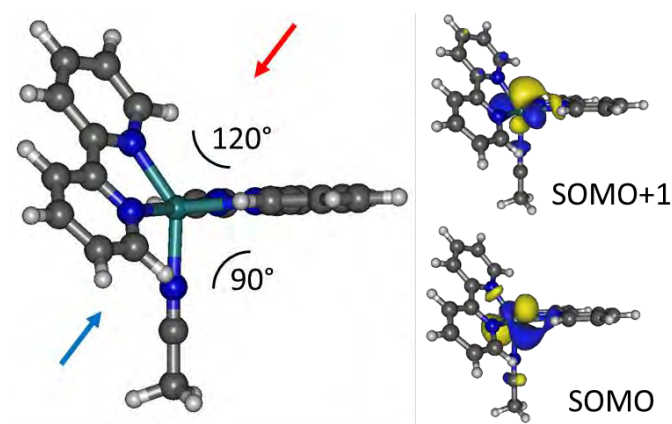


Figure 131 : Structure et orbitales SOMO de l'état B2A1-MC_{trans}

Outre la facilité avec laquelle cet état peut se convertir en B2A1-MC_{cis}, comme vu dans la Figure 101, on peut également distinguer dans cet état deux voies d'approche possibles pour la seconde molécule d'acétonitrile : en *cis* de la première, symbolisée en bleu sur le schéma, ou en *trans*, symbolisée en rouge. De plus, en observant les orbitales SOMO de cet état, on peut voir que toutes deux présentent des lobes orientés dans ces espaces ainsi identifiés, ce qui permettrait une interaction avec le doublet non liant de l'acétonitrile approchant, selon les deux voies identifiées ci-dessus. En considérant le même type de mécanisme que ceux étudiés sur les états B3-MC, on pourrait considérer que l'approche du doublet non liant de l'acétonitrile induise par répulsion électrostatique un changement de nature électronique MC \rightarrow MLCT pour pouvoir former la liaison Ru-NCMe, ce qui conduirait à des états que l'on nommerait B2A2-MLCT. Ces états ont été optimisés et caractérisés et les réactions B2A1-MC \rightarrow B2A2-MLCT ont été étudiées, elles présentent des barrières d'environ 10 kcal.mol⁻¹ et suivent le même type de mécanisme que les réactions B3-MC \rightarrow κ^1 -B3A1-MLCT, c'est pourquoi elles ne seront pas décrites ici.

L'état B2A1-MC_{trans} serait ainsi capable de mener aux deux isomères *cis*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺ et *trans*-[Ru(bpy)₂(CH₃CN)₂]²⁺, ce qui contribuerait, en plus des autres propositions évoquées précédemment, à expliquer pourquoi le produit *cis* est formé majoritairement dans les réactions photo-induites de [Ru(bpy)₃]²⁺, au-delà des critères thermodynamiques.

4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons cherché à déterminer si une réaction était possible entre une molécule d'acétonitrile et les états ³MC de [Ru(bpy)₃]²⁺, B3-MC_{pro-cis} et B3-MC_{pro-trans}, pour former soit une espèce κ^1 -B3A1-MLCT soit une espèce κ^1 -B3A1-MC. A notre connaissance, c'est

la première fois que ce type étude est mené sur la réactivité d'états triplets, qui plus est en s'appuyant sur une analyse détaillée des orbitales mises en jeu. Cela a été rendu possible par l'utilisation de la méthode Nudged Elastic Band pour explorer les chemins réactionnels considérés.

Grâce à l'étude de ces différentes réactions, un modèle orbitalaire a été proposé pour expliquer comment elles pouvaient se produire. Dans ce modèle, il est proposé que le doublet non liant de l'acétonitrile interagisse avec une orbitale métallique $d\sigma^*$ vacante pour former la liaison Ru-NCMe. Si l'orbitale $d\sigma^*$ pouvant interagir avec l'acétonitrile n'est pas vacante initialement, elle le devient via une transition MC-MLCT ou grâce à une repolarisation des orbitales métal-ligand.

Dans la dernière partie, la mise en évidence de la capacité d'un produit « *trans* », l'état B2A1-MC_{*trans*}, à mener aux deux différents isomères, ainsi que les différentes voies de communication entre les mécanismes *cis* et *trans*, nous montrent qu'il n'existe pas de frontière nette entre les deux mécanismes proposés et que celle-ci n'est certainement pas hermétique.

Bibliographie

- (1) Schatzschneider, U. PhotoCORMs: Light-Triggered Release of Carbon Monoxide from the Coordination Sphere of Transition Metal Complexes for Biological Applications. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, 374 (1), 19–23.
- (2) Rimmer, R. D.; Pierri, A. E.; Ford, P. C. Photochemically Activated Carbon Monoxide Release for Biological Targets. Toward Developing Air-Stable PhotoCORMs Labilized by Visible Light. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256 (15–16), 1509–1519.
- (3) Chakraborty, I.; Carrington, S. J.; Mascharak, P. K. Design Strategies To Improve the Sensitivity of Photoactive Metal Carbonyl Complexes (PhotoCORMs) to Visible Light and Their Potential as CO-Donors to Biological Targets. *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47 (8), 2603–2611.
- (4) Ford, P. C. Polychromophoric Metal Complexes for Generating the Bioregulatory Agent Nitric Oxide by Single- and Two-Photon Excitation. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41 (2), 190–200.
- (5) Rose, M. J.; Mascharak, P. K. Photoactive Ruthenium Nitrosyls: Effects of Light and Potential Application as NO Donors. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252 (18–20), 2093–2114.
- (6) Singh, T. N.; Turro, C. Photoinitiated DNA Binding by *Cis*-[Ru(Bpy)₂(NH₃)₂]²⁺. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (23), 7260–7262.
- (7) Farrer, N. J.; Salassa, L.; Sadler, P. J. Photoactivated Chemotherapy (PACT): The Potential of Excited-State d-Block Metals in Medicine. *Dalton Trans.* **2009**, No. 48, 10690.
- (8) Salassa, L.; Ruiu, T.; Garino, C.; Pizarro, A. M.; Bardelli, F.; Gianolio, D.; Westendorf, A.; Bednarski, P. J.; Lamberti, C.; Gobetto, R.; et al. EXAFS, DFT, Light-Induced Nucleobase Binding, and Cytotoxicity of the Photoactive Complex *cis*-[Ru(bpy)₂(CO)Cl]⁺. *Organometallics* **2010**, 29 (24), 6703–6710.
- (9) Planas, N.; Vigar, L.; Cady, C.; Miró, P.; Huang, P.; Hammarström, L.; Styring, S.; Leidel, N.; Dau, H.; Haumann, M.; et al. Electronic Structure of Oxidized Complexes Derived from *cis*-[Ru^{II}(bpy)₂(H₂O)₂]²⁺ and Its Photoisomerization Mechanism. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (21), 11134–11142.
- (10) Arroliga-Rocha, S.; Escudero, D. Facial and Meridional Isomers of Tris(Bidentate) Ir(III) Complexes: Unravelling Their Different Excited State Reactivity. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (19), 12106–12112.
- (11) Feng, L.; Wang, Y.; Jia, J. Triplet Ground-State-Bridged Photochemical Process: Understanding the Photoinduced Chiral Inversion at the Metal Center of [Ru(phen)₂(L-ser)]⁺ and Its Bipy Analogues. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (23), 14467–14476.
- (12) Zayat, L.; Calero, C.; Alborés, P.; Baraldo, L.; Etchenique, R. A New Strategy for Neurochemical Photodelivery: Metal–Ligand Heterolytic Cleavage. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (4), 882–883.
- (13) Gabrielsson, A.; Zálaiš, S.; Matousek, P.; Towrie, M.; Vlček, A. Ultrafast Photochemical Dissociation of an Equatorial CO Ligand from *trans*(X,X)-[Ru(X)₂(CO)₂(bpy)] (X = Cl, Br, I): A Picosecond Time-Resolved Infrared Spectroscopic and DFT Computational Study. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (23), 7380–7388.
- (14) Salassa, L.; Garino, C.; Salassa, G.; Nervi, C.; Gobetto, R.; Lamberti, C.; Gianolio, D.; Bizzarri, R.; Sadler, P. J. Ligand-Selective Photodissociation from [Ru(bpy)(4AP)₃]²⁺: A Spectroscopic and Computational Study. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (4), 1469–1481.
- (15) Tachiyashiki, S.; Nakamaru, K.; Mizumachi, K. A Long-Lived Intermediate with a Unidentate Dmbpy Ligand in the Photosubstitution of [Ru(bpy)₂(dmbpy)]²⁺ (dmbpy=3,3'-dimethyl-2,2'-bipyridine). *Chem. Lett.* **1992**, 1119–1122.
- (16) Tachiyashiki, S.; Ikezawa, H.; Mizumachi, K. Identification of an Intermediate of the Photosubstitution of a Ruthenium(II) Diimine Complex with a Monodentate Chelating Ligand: ¹H NMR and HPLC Evidence. *Inorg. Chem.* **1994**, 33 (4), 623–625.
- (17) Howerton, B. S.; Heidary, D. K.; Glazer, E. C. Strained Ruthenium Complexes Are Potent Light-Activated Anticancer Agents. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (20), 8324–8327.

- (18) Wachter, E.; Heidary, D. K.; Howerton, B. S.; Parkin, S.; Glazer, E. C. Light-Activated Ruthenium Complexes Photobind DNA and Are Cytotoxic in the Photodynamic Therapy Window. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (77), 9649.
- (19) Word, T. A.; Whittington, C. L.; Karolak, A.; Kemp, M. T.; Woodcock, H. L.; van der Vaart, A.; Larsen, R. W. Photoacoustic Calorimetry Study of Ligand Photorelease from the Ru(II)bis(2,2'-bipyridine)(6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine) Complex in Aqueous Solution. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, 619, 214–218.
- (20) Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Zelewsky, A. V. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 85–277.
- (21) Salassa, L.; Garino, C.; Salassa, G.; Gobetto, R.; Nervi, C. Mechanism of Ligand Photodissociation in Photoactivable [Ru(bpy)₂L₂]²⁺ Complexes: A Density Functional Theory Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (29), 9590–9597.
- (22) Camilo, M. R.; Cardoso, C. R.; Carlos, R. M.; Lever, A. B. P. Photosolvolysis of *cis*-[Ru(α -diimine)₂(4-aminopyridine)₂]²⁺ Complexes: Photophysical, Spectroscopic, and Density Functional Theory Analysis. *Inorg. Chem.* **2014**, 53 (7), 3694–3708.
- (23) Tu, Y.-J.; Mazumder, S.; Endicott, J. F.; Turro, C.; Kodanko, J. J.; Schlegel, H. B. Selective Photodissociation of Acetonitrile Ligands in Ruthenium Polypyridyl Complexes Studied by Density Functional Theory. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (16), 8003–8011.
- (24) Greenough, S. E.; Roberts, G. M.; Smith, N. A.; Horbury, M. D.; McKinlay, R. G.; Żurek, J. M.; Paterson, M. J.; Sadler, P. J.; Stavros, V. G. Ultrafast Photo-Induced Ligand Solvolysis of *cis*-[Ru(bipyridine)₂(nicotinamide)₂]²⁺: Experimental and Theoretical Insight into Its Photoactivation Mechanism. *Phys Chem Chem Phys* **2014**, 16 (36), 19141–19155.
- (25) Ding, L.; Chung, L. W.; Morokuma, K. Excited-State Proton Transfer Controls Irreversibility of Photoisomerization in Mononuclear Ruthenium(II) Monoaquo Complexes: A DFT Study. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10 (2), 668–675.
- (26) Van Houten, J.; Watts, R. J. Photochemistry of Tris(2,2'-Bipyridyl)Ruthenium(II) in Aqueous Solutions. *Inorg. Chem.* **1978**, 17 (12), 3381–3385.
- (27) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. Photochemistry of Ru(Bpy)₃²⁺. Solvent Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5583–5590.
- (28) Jones, R. F.; Cole-Hamilton, D. J. The Substitutional Photochemistry of Tris(Bipyridyl)-Ruthenium(II)Chloride. *Inorganica Chim. Acta* **1981**, 53, L3–L5.
- (29) Durham, B.; Caspar, J. V.; Nagle, J. K.; Meyer, T. J. Photochemistry of Tris(2,2'-Bipyridine)Ruthenium(2+) Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104 (18), 4803–4810.
- (30) Thompson, D. W.; Wishart, J. F.; Brunschwig, B. S.; Sutin, N. Efficient Generation of the Ligand Field Excited State of Tris-(2,2'-Bipyridine)-Ruthenium(II) through Sequential Two-Photon Capture by [Ru(Bpy)₃]²⁺ or Electron Capture by [Ru(Bpy)₃]³⁺. *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105 (35), 8117–8122.
- (31) Welby, C. E.; Armitage, G. K.; Bartley, H.; Wilkinson, A.; Sinopoli, A.; Uppal, B. S.; Rice, C. R.; Elliott, P. I. P. Photochemistry of Ru^{II} 4,4'-bi-1,2,3-triazolyl(btz) Complexes: Crystallographic Characterization of the Photoreactive Ligand-Loss Intermediate *trans*-[Ru(bpy)(κ^2 -btz)(κ^1 -btz)(NCMe)]²⁺. *Chem. - Eur. J.* **2014**, 20 (27), 8467–8476.
- (32) Dixon, I. M.; Heully, J.-L.; Alary, F.; Elliott, P. I. P. Theoretical Illumination of Highly Original Photoreactive ³MC States and the Mechanism of the Photochemistry of Ru(II) Tris(Bidentate) Complexes. *Phys Chem Chem Phys* **2017**, 19 (40), 27765–27778.
- (33) Mukuta, T.; Tanaka, S.; Inagaki, A.; Koshihara, S.; Onda, K. Direct Observation of the Triplet Metal-Centered State in [Ru(Bpy)₃]²⁺ Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *ChemistrySelect* **2016**, 1 (11), 2802–2807.
- (34) Liu, Y.; Turner, D. B.; Singh, T. N.; Angeles-Boza, A. M.; Chouai, A.; Dunbar, K. R.; Turro, C. Ultrafast Ligand Exchange: Detection of a Pentacoordinate Ru(II) Intermediate and Product Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (1), 26–27.

- (35) Janiak, C. A Critical Account on π - π Stacking in Metal Complexes with Aromatic Nitrogen-Containing Ligands. *Dalton Trans.* **2000**, 21, 3885–3896.
- (36) Wigner, E. Über Die Erhaltungssätze in Der Quatenmechanik. In *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*; 1927.
- (37) André-Barrès, C.; Carissan, Y.; Tuccio, B. Theoretical Studies of Autoxidation of 2-alkylidene-1,3-cyclohexadione Leading to Bicyclic-Hemiketal Endoperoxides. *ACS Omega* **2017**, 2 (9), 5357–5363.
- (38) Wernet, Ph.; Kunnus, K.; Josefsson, I.; Rajkovic, I.; Quevedo, W.; Beye, M.; Schreck, S.; Grübel, S.; Scholz, M.; Nordlund, D.; et al. Orbital-Specific Mapping of the Ligand Exchange Dynamics of Fe(CO)₅ in Solution. *Nature* **2015**, 520 (7545), 78–81.
- (39) Harvey, J. N. Spin-Forbidden Reactions: Computational Insight into Mechanisms and Kinetics: Spin-Forbidden Reactions. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2014**, 4 (1), 1–14.

Conclusion

L'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit était de véritablement explorer la surface d'énergie potentielle de complexes polypyridyles de ruthénium afin de rationaliser leurs propriétés photophysiques et photochimiques. Notre travail s'est porté majoritairement sur le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ pour montrer que même sur ce complexe majeur de la chimie inorganique, il y a encore de nombreuses observations expérimentales inexpliquées, concernant aussi bien les processus de luminescence que la photoréactivité de ce type de complexe.

Les propriétés photophysiques de ce complexe ont été expliquées par la comparaison de la topologie de sa surface d'énergie potentielle triplet de plus basse énergie avec celle d'un autre complexe majeur de cette famille : $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$. Ces deux complexes, bien que structuralement et chimiquement proches, montrent des propriétés d'émission très différentes. Pour rationaliser cette différence, nous avons commencé par caractériser les états triplets, $^3\text{MLCT}$ et ^3MC , impliqués dans ces processus de désactivation radiative et non radiative, grâce à l'U-DFT mais cela s'est révélé insuffisant. Pour aller plus loin, nous avons caractérisé le chemin de conversion interne entre ces deux états grâce à la méthode Nudged Elastic Band. Cette dernière est encore aujourd'hui presque uniquement utilisée à l'état fondamental sur des systèmes de grandes tailles (clusters, nanoparticules, chaînes peptidiques) mais nous avons montré qu'elle était également très performante pour explorer les surfaces excitées de systèmes moléculaires en fournissant des barrières d'énergie $^3\text{MLCT}$ - ^3MC en très bon accord avec les estimations expérimentales. Nous avons également comparé le processus de désactivation non radiative dans ces complexes en localisant le point de croisement $^3/1\text{MECP}$ par lequel se faisait le croisement intersystème et nous avons pu noter des différences notables entre ces deux systèmes, avec un MECP très proche de l'état ^3MC dans le cas de $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, ce qui est cohérent avec l'absence de luminescence dans ce dernier. La simulation des spectres résolus en vibration (VRES) a également permis de reproduire le spectre d'émission expérimental pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ avec une bien meilleure précision que le calcul ΔSCF .

L'exploration de la surface d'énergie potentielle triplet de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ nous a également permis de découvrir que celle-ci était bien plus complexe qu'envisagée généralement avec l'existence d'un véritable bassin ^3MC comportant différents minima aux rôles bien distincts. Alors qu'on attribuait à la fois la désactivation non radiative et la photoréactivité à l'unique état ^3MC connu jusqu'ici, nous avons pu caractériser deux nouveaux états ^3MC photoréactif : $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ et

$^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, avec un état $^3\text{MC}_{\text{classique}}$ proposé comme étant uniquement responsable d'un retour thermique à l'état fondamental (Figure 132).

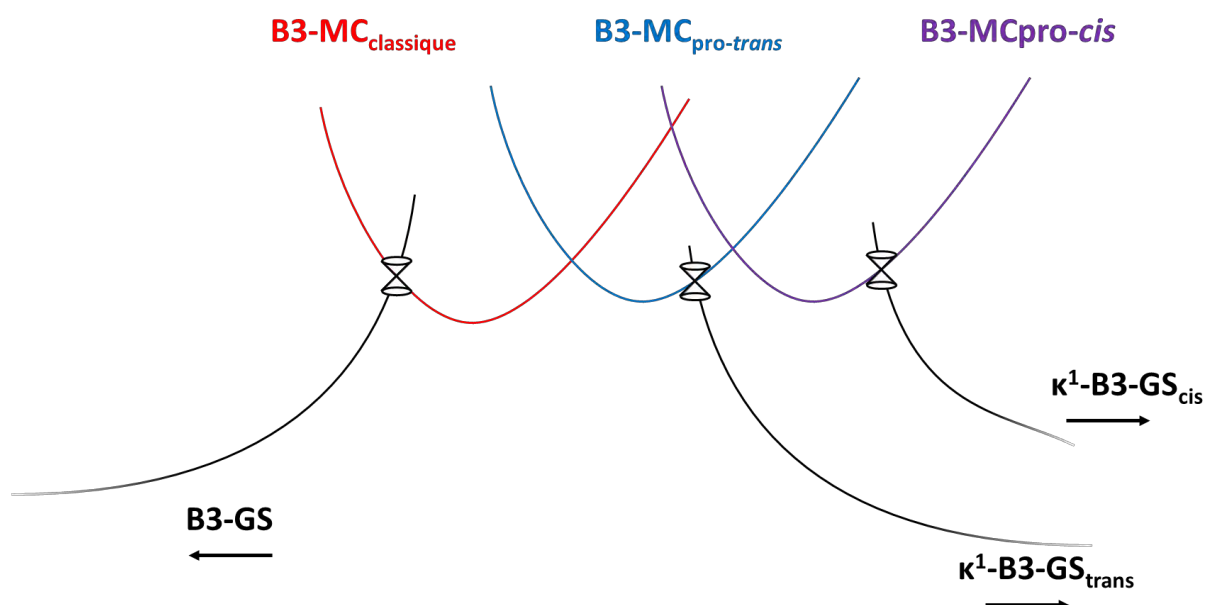


Figure 132 : Représentation schématique des voies de désactivation depuis les états ^3MC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

En considérant ces deux nouveaux isomères, nous avons pu effectuer une analyse NBO comparative des différents états, fondamental et excités, de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ afin de quantifier les liaisons métal-ligand dans ces états. Nous avons également sondé la surface triplet en effectuant des calculs en dynamique moléculaire à partir des états triplets à différentes températures. Ces calculs, bien que préliminaires car basés sur une seule trajectoire, ont pu montrer les conversions entre les états considérés, avec la population systématique de l'état $^3\text{MLCT}$, état triplet le plus bas en énergie, à haute température. Nous avons pu observer à plusieurs reprises un équilibre $^3\text{MC}_{\text{classique}}\text{--}^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$, en accord avec la faible barrière entre ces deux états calculée par la méthode NEB et indiquant une potentielle compétition entre les différents processus de désactivation des états excités. Pour compléter notre description de la surface triplet de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, nous avons simulé les spectres d'absorption (UV-visible, XAS, IR) des états triplets que nous avons comparés aux très rares données expérimentales de spectroscopie résolues en temps, en portant une attention particulière aux états ^3MC . Nous avons pu proposer en spectroscopie UV-visible et XAS des gammes d'énergie où ces états pouvaient être isolés, moyennant une résolution énergétique et temporelle suffisante. Nous avons également pu préciser et compléter l'observation en TR-IR des états ^3MC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, en différenciant $^3\text{MC}_{\text{classique}}$,

$^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ et $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ et en consolidant l'hypothèse sur le rôle photoréactif de ces deux derniers états.

Nous avons ensuite réellement confirmé l'implication de ces états dans la photoréactivité en étudiant une réaction modèle de photosubstitution sur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, la réaction : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + 2 \text{ MeCN} \rightarrow [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NCMe})_2]^{2+} + \text{bpy}$, en effectuant une étude mécanistique complète pour la formation des photoproduits *cis* et *trans*. A partir des états $^3\text{MC}_{\text{pro-cis}}$ et $^3\text{MC}_{\text{pro-trans}}$ et via leur point de croisement respectif, nous avons caractérisé la formation d'un photoproduit intermédiaire où le ligand bpy repoussé dans les états ^3MC est devenu monodente, permettant la coordination d'une première molécule de solvant. Ce type de photoproduit intermédiaire a pu être cristallisé dans des complexes $[\text{Ru}(\text{btz})_2(\text{N}^-\text{N})]^{2+}$ mais n'avait jusqu'ici été que théorisé sur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et aucune structure n'avait été proposée. Nous avons déterminé qu'il était nécessaire que ce photoproduit absorbe un second photon pour permettre la décooordination totale du ligand bpy et la formation du photoproduit final. Au cours de cette étude, la méthode NEB s'est révélée cruciale pour explorer les surfaces d'énergie potentielle fondamentales et excitées, en caractérisant la conversion entre minima mais également pour sonder de nouvelles régions. Cette méthode a également mis en lumière les connexions entre les mécanismes de formation des photoproduits *cis* et *trans*. La recherche de MECP a quant à elle permis de faire le lien entre la réactivité des états excités, principalement dédiés à la décooordination des ligands, à celle des états fondamentaux, conduisant à la formation des photoproduits. Nous avons caractérisé de nombreux pièges à la réactivité au cours des différentes étapes de ces mécanismes, offrant des arguments pour expliquer l'obtention majoritaire de photoproduit *cis* dans ce type de réaction. Nous avons également étudié la réactivité des états triplets en envisageant une coordination directe de l'acétonitrile sur les états ^3MC de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et en proposant un modèle orbitalaire pour ce type de réaction. Au final, nous proposons un mécanisme complet, multi-étapes à deux photons pour la formation de chaque photoproduit, chose qui n'avait jamais été faite pour la photosubstitution d'un ligand bidentate sur un complexe polypyridyle de ruthénium.

Pour la suite de ce travail, nous aimerions travailler sur l'une des limites de notre modèle, à savoir la prise en compte d'une seule molécule d'acétonitrile pour la description du mécanisme de photosubstitution. Cette approximation est pertinente pour la caractérisation des différents états impliqués dans le mécanisme mais peut devenir problématique pour l'étude des phénomènes de coordination ou de décooordination. Nous avons traité ces derniers grâce à la méthode NEB en construisant l'une des deux extrémités du chemin de réaction et nous pensons que cela permet d'avoir une vision qualitative du processus considéré mais l'inclusion de davantage de molécules

d'acétonitrile afin de représenter les premières sphères de solvation permettrait sans doute une meilleure description du système. Nous souhaitons également poursuivre l'étude préliminaire réalisée sur les états excités de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en utilisant cette approche pour étudier les processus de photoréactivité avec l'inclusion explicite de solvant. Le traitement du complexe seul représente déjà un effort computationnel important, il sera donc peut-être nécessaire d'utiliser l'approche QM/MM en déterminant quelles molécules de solvant peuvent être traitées classiquement.

En conclusion, nous souhaitons souligner encore une fois la nécessité de caractériser la topologie des surfaces d'énergie potentielle fondamentales et excitées pour réellement rationaliser les différentes propriétés étudiées. Cette tâche peut représenter un véritable défi, la richesse des surfaces excitées des complexes polypyridyles l'illustrant bien, mais elle est primordiale pour réellement comprendre les processus à l'œuvre et permettre une discussion solide avec les expérimentateurs.



Figure 133 : Comme quoi, une étude mécanistique est réellement un travail d'investigation

Annexes

Article I

« DFT Rationalization of the Room-Temperature Luminescence Properties of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$: $^3\text{MLCT}$ – ^3MC Minimum Energy Path from NEB Calculations and Emission Spectra from VRES Calculations. » Soupart, A.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L. *Theor. Chem. Acc.* 2018, 137 (3), 37.

Article II

« Exploration of Uncharted ^3PES Territory for $[\text{Ru}(\text{Bpy})_3]^{2+}$: A New ^3MC Minimum Prone to Ligand Loss Photochemistry. » Soupart, A.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Elliott, P. I. P.; Dixon, I. M. *Inorg. Chem.* 2018, 57 (6), 3192–3196.



DFT rationalization of the room-temperature luminescence properties of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$: $^3\text{MLCT}$ – ^3MC minimum energy path from NEB calculations and emission spectra from VRES calculations

Adrien Soupart¹ · Isabelle M. Dixon¹ · Fabienne Alary¹ · Jean-Louis Heully¹

Received: 25 September 2017 / Accepted: 19 December 2017
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

Extensive experimental data covering 40 years of research are available on $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, which are the archetypes of inorganic photochemistry. The last decade has enabled computational chemists to tackle this topic through density functional theory and to shed some new light on our old friends. For the first time, this theoretical study maps the minimum energy path linking the $^3\text{MLCT}$ (metal-to-ligand charge transfer) and the ^3MC (metal-centred) states with the nudged elastic band method, also providing the calculation of the corresponding energy barrier. Remarkably, the obtained data are in very good agreement with the experimental activation energies reported from variable-temperature luminescence measurements. Calculation of vibrationally resolved electronic spectra is also in excellent agreement with the experimental emission maximum and bandshape of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Additionally, the ^3MC –GS minimum energy crossing point was optimized for each complex. The combination of these data rationalizes the room-temperature luminescence of the bpy complex and non-luminescence of the tpy complex.

Keywords Theoretical photochemistry · Energy barriers · Photophysics · Ruthenium

1 Introduction

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and, to a lesser extent, $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ are the archetypes of inorganic, or supramolecular, photochemistry. In about 40 years, a wealth of publications have reported their spectroscopic studies and potential applications, and those of their numerous derivatives, in various experimental conditions. Several reviews summarize these data [1–5]. On the other side, theoretical inorganic photochemistry has significantly matured in the past 10 years. Density functional-based methods have particularly enabled computational

photochemists to approach photophysical events taking place in $\text{Ru}(\text{II})$ polypyridine complexes, such as ground-state geometries and Franck–Condon excited-state distribution [6–11], $^3\text{MLCT}$ (metal-to-ligand charge transfer) [12–16] and ^3MC (metal-centred) [17–19] excited-state relaxation, triplet–triplet internal conversion [20–22], luminescence [12, 16, 17, 23, 24] or non-radiative deactivation [25, 26]. Some of these studies are meant to rationalize experimental observations or unravel complex mechanisms; others serve as predictive tool to anticipate the properties of yet unknown compounds. $\text{Ru}(\text{II})$ polypyridine complexes are also used to teach inorganic photophysics in a computational chemistry class [27] or in the field of photoredox catalysis [28]. This study aimed at confronting the emission data on the two cited archetypes (emission wavelength and bandshape, energy barriers) and the conclusions drawn from modern computational tools that are available in an open theoretical chemistry package (Orca) [29] in order to rationalize the room-temperature luminescence of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ versus non-luminescence of $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$. On the basis of previously described $^3\text{MLCT}$ and ^3MC states [17–22, 25, 30], which were reoptimized, we here report for the first time the computation of the $^3\text{MLCT}$ – ^3MC minimum energy path

Published as part of the special collection of articles “CHITEL 2017—Paris—France”.

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00214-018-2216-1>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Isabelle M. Dixon
isabelle.dixon@irsamc.ups-tlse.fr

¹ Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, UMR 5626, CNRS - Université de Toulouse, Toulouse, France

Published online: 26 February 2018

Springer

for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, using the nudged elastic band method, a method that is popular in solid-state physics and surface science for ground-state potential energy surface exploration [31, 32] but has been reported scarcely in molecular inorganic photochemistry [33, 34], to the best of our knowledge. Very recently, we have reported the successful use of this method in the context of deciphering photoreactivity mechanisms [35].

2 Summary of experimental luminescence data

In $\text{Ru}(\text{II})$ polypyridine complexes, the cascade of photoinduced elementary events, as well as their timescales, are now well established: following light absorption into a $^1\text{MLCT}$ state, ultrafast and quantitative intersystem crossing occurs to populate a vibrationally hot $^3\text{MLCT}$ manifold (< 300 fs) [36], followed by internal conversion to the lowest $^3\text{MLCT}$ state and vibrational cooling to the thermally equilibrated (THEXI) [37] $^3\text{MLCT}$ state (10–20 ps) [38, 39]. Fluorescence of the $^1\text{MLCT}$ state of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ has also been observed on very short timescales [40]. In $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, the (de)localization of the unpaired electron on the ligand(s) has been the subject of specific spectroscopic studies, concluding that (1) the initially formed D_3 -symmetric MLCT state evolved into a C_2 -symmetric MLCT state bearing an unpaired electron localized on a single bpy ligand, and (2) this charge localization process is coupled to solvation dynamics and occurs within 60 fs in acetonitrile at room temperature [41]. This lowest $^3\text{MLCT}$ state can then either deactivate radiatively (i.e. by phosphorescence) or non-radiatively, or the system undergoes internal conversion to a ^3MC state. For $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, from UV–visible transient absorption spectroscopy, the lifetime of the $^3\text{MLCT}$ state is $\tau = 124$ ps [42]. $^3\text{MLCT}$ – ^3MC equilibration has been reported with a 2.3-ps timescale [42], on the basis of a loss in the reduced ligand near-UV absorption band without concomitant recovery of the ground-state bleach. From the ^3MC state, the GS can be repopulated by non-radiative deactivation, with a 18-ps timescale [42]. The $^3\text{MLCT}$ luminescence quenching is mainly ascribed to a thermally accessible ^3MC state, which is non-emissive [43].

In acetonitrile solution, room-temperature emission studies describe $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ as essentially non-luminescent ($\tau < 0.005$ μs) [3], while $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ emits at $\lambda = 615$ nm ($\tau = 1.1$ μs) [44]. From variable-temperature time-resolved emission measurements, the activation energy required to populate the ^3MC state from the $^3\text{MLCT}$ state was estimated to be 1700 cm^{-1} (5 kcal/mol) for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ in BuCN [45]. The corresponding activation energy for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ was estimated to be 3800 cm^{-1} (11 kcal/mol) in MeCN [46]. In terms of emission properties, the difference between

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ is explained essentially on a structural basis: two terpyridine ligands provide a weaker ligand field to the metal, due to their unfavourable bite angle (157°). This weaker ligand field stabilizes the ^3MC (ligand field) state, thus allowing efficient non-radiative deactivation of the $^3\text{MLCT}$ state.

The structural parameters of excited states are experimentally accessible through the use of time-resolved X-ray absorption spectroscopy (EXAFS and XANES), thanks to the recent developments of ultrafast synchrotron beams [47]. This type of technique allows to probe the metal's coordination sphere (symmetry, coordination number, nature of bound atoms, average M–L distances), oxidation and spin state [48–50]. It is worth noting that the only available data for Ru complexes concern the $^3\text{MLCT}$ state of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ [51–53]. To our knowledge, no structural data are available on ^3MC states of $\text{Ru}(\text{II})$ complexes.

3 Computational details

Geometry optimizations were performed without symmetry with Orca 3.0 [29] using the B3LYP functional [54, 55], a relativistic small-core pseudopotential on Ru (SD28) [56], the def2-TZVP basis set [57] and the empirical D3 dispersion correction [58, 59] (such conditions apply throughout). The restricted Kohn–Sham formalism was used for ground states, while its unrestricted analogue was used for triplet states. SCF convergence was achieved using the DIIS algorithm followed by a semi-quadratic SOSCF converger. Two complete sets of geometries were obtained: gas-phase geometries, which are in excellent agreement with X-ray data [60, 61], and geometries in MeCN solvent, as modelled by SMD [62], which were optimized starting from the gas-phase ones. Frequency calculations were run at the same level of theory, and the absence of imaginary frequencies ascertained the nature of these points as minima. Molecular orbitals were viewed using Gabedit [63]. Mulliken spin densities on Ru were used as a straightforward descriptor of the electronic nature of the triplet excited state (~ 0.9 for a $^3\text{MLCT}$ state, ~ 1.8 for a ^3MC state). Orbital analysis was systematically undertaken to view the localization of the unpaired electrons.

$^3\text{MC}/\text{GS}$ minimum energy crossing points (MECPs) were optimized using Orca 3.0 using the same conditions, starting from a ^3MC -type geometry. Frequency calculations were also run on the MECP geometries (SurfCrossNumFreq keyword), in gas phase and in solvent.

Vibrationally resolved electronic spectra (VRES) calculations (IMDHOT model with $T = 298$ or 77 K, setting the line-broadening factor to $\Sigma = 500\text{ cm}^{-1}$ in order to obtain the same full width at half maximum as in the experimental spectra of Refs. [46, 64], i.e. $\text{FWHM} = 2870\text{ cm}^{-1}$)

were performed to model emission spectra (data computed at 298 K shown in Fig. 1 for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and Figure S1 for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$). Such calculations require the energy gap between the relevant states and the Hessian for the ground state (in solvent), first using the `orca_vib` module to compute the dimensionless shifts between ground- and excited-state geometries and then using the `orca_asa` program [65, 66] to incorporate the effect of the ground-state vibrational frequencies. The IMDHOT model implemented in `orca_asa` is based on the following approximations, which are physically meaningful and computationally extremely efficient: the ground and excited potential energy surfaces are assumed to be harmonic; the vibrations of the excited state are assumed to be the same as those of the ground state [67]; the minimum of the excited PES is simply shifted with respect to the minimum of the ground-state PES (dimensionless displacements along all normal modes).

The $^3\text{MLCT}$ – ^3MC minimum energy paths were optimized with the nudged elastic band (NEB) method [31, 32] using a python module developed in the Clancy group [68] that is interfaced with Orca 3.0. The convergence criterion was set to 0.03 eV/Å. A 10-frame initial path was prepared by interpolating start and end geometries using the IDPP method [69]. IDPP initial paths are given in Supporting Information. The geometries were previously processed using laboratory-developed programs to minimize the discrepancy between start and end geometries. These calculations were performed using the BFGS algorithm at the same level of theory as all the geometry optimizations (minima and MECs). Two sets of calculations were performed: gas-phase NEB calculation between gas-phase minima (shown in Figure S2), and SMD

NEB calculation between SMD minima (shown in Fig. 3 and converged paths given in Supporting Information). Not surprisingly, comparing the results from the two sets of data (gas phase and SMD) and confronting them to experimental values confirm that the highest level of methodology is desirable when strong comparison to experiment is wanted.

4 Results and discussion

4.1 General considerations

Charge transfer states, being intrinsically stabilized in polar medium, are particularly sensitive to solvent [70]. Their electronic structure, in terms of localization of the transferred electron, can also be directly solvent dependent. Solvent effects are more limited on GS and ^3MC states, which bear much smaller dipole moments [71]. Such effects can be taken into account using different approaches. The most common, and least computationally demanding, approach in static DFT calculations considers the solvent as a polarized continuum which may accept some leaking electron density (e.g. COSMO) [72]. This approach has in particular been widely used for the calculation of absorption spectra. The SMD model [62] goes beyond COSMO since it includes the cavitation energy, i.e. the energetic cost due to tear-apart solvent molecules in order to host the solute. The B3LYP hybrid functional has been shown to perform very well in reproducing ground-state and $^3\text{MLCT}$ geometries of many ruthenium(II) polypyridine complexes (experimental structural data on their ^3MC states, e.g. from picosecond X-ray absorption spectroscopy, are still awaited), as well as their absorption and emission energies and spectral profiles, which involve MLCT states. Therefore, this functional was used throughout this work.

4.2 Emission spectra

ΔSCF calculations (in the case of Ru complexes, single-point energy calculation of the ground-state species at the $^3\text{MLCT}$ geometry) give a rough estimate of the emission wavelength of a luminophore. Some approximations are due to the fact that (1) the $^3\text{MLCT}$ zero-point energy is neglected, (2) vibrational levels are neglected, (3) the anharmonicity of the potential energy surfaces is neglected and (4) environment effects are generally either neglected (counterions) or modelled (solvent). This calculation yielded emission wavelengths of 689 nm (1.80 eV) for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (blue bar in Fig. 1) and 697 nm (1.78 eV) for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ in MeCN (Table 1).

Following the Franck–Condon principle, approaches that take into account the Boltzmann population of the $^3\text{MLCT}$ state and the vibrational levels of the ground state

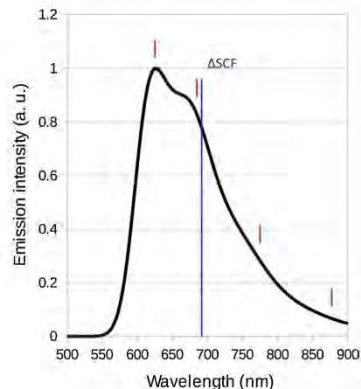


Fig. 1 Computed emission spectra for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (298 K, B3LYP, SMD-MeCN). The blue line shows the position of the emission maximum according to a ΔSCF calculation. The black spectrum was computed using the VRES method. The red bars represent the vibrational spacing of 1515 cm^{-1}

Table 1 Computed and experimental [3] emission wavelength maxima (nm)

	Exp 298 K	Theo Δ SCF	Theo-VRES-298 K	Exp 77 K	Theo-VRES-77 K	Theo Δ SCF'
Ru(bpy) ₃ ²⁺	620 ^a (2.00)	689 (1.80)	626 ^b (1.98)	580 ^c (2.14)	624 ^b (1.99)	566 (2.19)
Ru(tpy) ₂ ²⁺	—	697 (1.78)	663 ^b (1.87)	602 ^d (2.06)	660 ^b (1.88)	626 (1.98)

Emission energies in eV are given in parentheses

^ain MeCN; ^bin MeCN (SMD); ^cin MeOH/EtOH; ^din BuCN

include the contributions from the 0–0, 0–1, 0–2, ..., 0–*n*, 1–0, ... transitions, at a given temperature. As shown in Fig. 1 for Ru(bpy)₃²⁺, such vibrationally resolved electronic spectra (VRES) model much more accurately experimental emission bandshapes [16]. Therefore, computationally efficient procedures such as the one implemented in Orca should systematically be used to model emission spectra. Such VRES calculations emission spectra in MeCN yielded an emission maximum at 626 nm (1.98 eV) for Ru(bpy)₃²⁺ (Fig. 1), in very good agreement with the experimental value of 620 nm [46], and at 663 nm for Ru(tpy)₂²⁺ (1.87 eV, Figure S1). Obtaining a correct band maximum is necessary, but not sufficient. As shown in Fig. 1 for the room-temperature emission of Ru(bpy)₃²⁺, the bandshape of the experimental emission spectrum (particularly its asymmetry) [64] is also very well reproduced using the VRES method.

Another interesting feature of the VRES method is that the vibrational spacing enables us to identify the localization of the excitation (Fig. 1). In Ru(II) polypyridine complexes, the vibration that is mostly responsible for the vibronic structure is a C–C stretch at 1515 cm^{−1}, in agreement with the 1500 cm^{−1} experimental value measured from time-resolved resonance Raman spectroscopy and identified as signature of the bpy radical anion [39, 67, 73]. This corresponds to the stretching of the interpyridine bond of the reduced bpy ligand, which is consecutive to the population of a π^* orbital that is bonding between these two carbon atoms. As a consequence of the population of this orbital, the interpyridine distance is reduced from 1.468 (GS) to 1.412 Å (³MLCT state; values in solvent; the Ru–N distances to the reduced

bpy also decrease from 2.074 to 2.046 Å; for electrostatic reasons, see Fig. 2).

Applying the same methodology to model 77 K spectra of MLCT emitting states, which are very sensitive to solvent, necessarily yields bathochromically shifted emission energies. This is due to the fact that in the VRES calculation the energy gap is estimated between the ³MLCT and GS geometries, both relaxed in solvent (in their own solvation environment), whereas in the low-temperature experiment (below the fluid-to-glass transition) the environment is frozen around the GS geometry. This underlines the so-called rigidochromic effect [74]. Solvation dynamics being precluded in frozen matrix, the ³MLCT state is actually less stabilized in the experiment (where it is surrounded by the GS solvation cage) [71] than in the calculation. Therefore, the calculated emission energy is underestimated. The shift of the calculated 77 K ³MLCT emission energy can be estimated by performing two gas-phase single-point energy calculations, at the ³MLCT geometry optimized in solvent, for a singlet and a triplet state. This gives a Δ SCF' value that can be compared to the one given by the VRES calculation: it turns out that Δ SCF' = $E(\text{theo-VRES-77 K}) + 0.2$ eV for Ru(bpy)₃²⁺ and Δ SCF' = $E(\text{theo-VRES-77 K}) + 0.1$ eV for Ru(tpy)₂²⁺. The same shifts are found between gas phase and solvent ³MLCT–GS gaps (Table 2), and between the room-temperature Δ SCF and VRES emission energies (Table 1). The blue shift is larger for Ru(bpy)₃²⁺ because its ³MLCT state has a larger dipole moment (10 D, vs. 7 D for the ³MLCT state of Ru(tpy)₂²⁺), which makes it more sensitive to solvent effects.

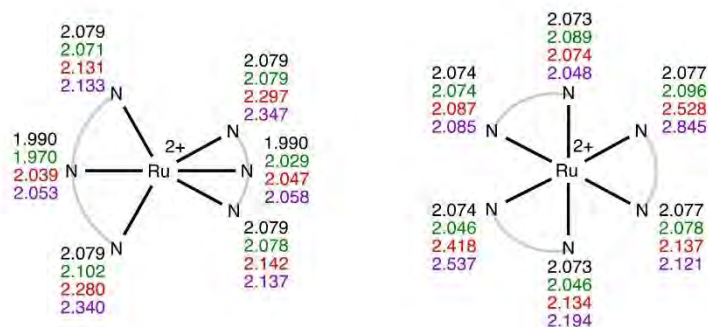
Fig. 2 Ru–N distances in the ground state (black), ³MLCT (green), ³MC (red) and ³MC/GS MECP (purple) geometries for Ru(tpy)₂²⁺ (left) and Ru(bpy)₃²⁺ (right), in solvent (B3LYP-D3 + SMD-MeCN)

Table 2 Energy gaps and energy barriers (eV) for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, in the gas phase and in solvent (B3LYP-D3 \pm SMD-MeCN)

	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$		$\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$	
	Gas phase	Solvent	Gas phase	Solvent
$^3\text{MLCT}$ –GS gap	2.22 ^a (51.2)	2.03 ^b (46.8)	2.10 (48.4)	2.00 (46.1)
^3MC –GS gap	2.16 (49.8)	2.21 (51.0)	2.11 (48.7)	2.13 (49.1)
$^3\text{MLCT}$ – ^3MC gap	0.06 (1.4)	– 0.18 (– 4.2)	– 0.01 (– 0.3)	– 0.13 (– 3.0)
$^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ barrier	0.20 (4.7)	0.38 (8.7)	0.09 (2.0)	0.18 (4.1)
$^3\text{MC} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ barrier	0.26 (6.1)	0.20 (4.6)	0.07 (1.6)	0.06 (1.3)
$^3\text{MECP}$ – ^3MC gap	0.28 (6.5)	0.27 (6.2)	0.04 (0.9)	0.04 (0.9)

Values in kcal/mol in parentheses

^aThe gas-phase $^3\text{MLCT}$ geometry has D_3 symmetry. ^bThe lowest $^3\text{MLCT}$ geometry in solvent has C_2 symmetry

4.3 Minima on the singlet and lowest triplet PES

In the case of $\text{Ru}(\text{II})$ polypyridine complexes, optimizing ground-state geometries is obviously a standard procedure. The inclusion of classical dispersion forces [58, 59] greatly improves the computed bond lengths and yields an excellent agreement with crystallographic interatomic distances [60, 61]. The real challenge lies in the capacity to optimize several different triplet states, since DFT is a variational method minimizing the energy of any state of given spin multiplicity. In addition, convergence of the wavefunction on open-shell systems is non-trivial, and convergence on the desired electronic excited state can be really challenging, even more so when the density of states is high.

Computed $^3\text{MLCT}$ geometries [17, 23] are easily obtained starting the optimization from the ground-state equilibrium geometries and match the available structural data. (The average Ru–N distance decreases.) [51–53] Ground-state and $^3\text{MLCT}$ equilibrium geometries are similar in many respects (Fig. 2). In terms of electronic structure, for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, the lowest $^3\text{MLCT}$ state is of C_2 symmetry in solvent (electron localized on one ligand), while it is of D_3 symmetry in vacuum (electron delocalized over the three ligands) [16, 17]. The $^3\text{MLCT}$ state of $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ has the same electronic structure whether in the gas phase or in solvent, with the electron being transferred to one tpy ligand in both cases. Additionally, the GS– $^3\text{MLCT}$ energy gap (Table 2) is significantly reduced from the gas phase to solvent, since the $^3\text{MLCT}$ state is more stabilized than GS by solvation [71], which will directly affect the photophysics of the complexes.

On the other hand, the first full and unambiguous description of a ^3MC DFT-optimized geometry [17] was obtained after providing a starting geometry displaying major bond elongations with respect to the ground-state geometry, namely two *trans*-elongated Ru–N bonds for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. This successful optimization has allowed us to quantify the extent of structural distortions that are involved in the ^3MC state of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. More recently, the excited ^3PES of $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$

has also been thoroughly examined by DFT and TDDFT [18, 20–22]. The general features of these ^3MC states are significant (up to 0.4 Å, Fig. 2) Ru–N elongations along two or four directions, depending on whether a pseudo- $d_{x^2-y^2}$ or pseudo- $d_{x^2-y^2}$ antibonding $d\sigma^*$ orbital is populated.

$^3\text{MLCT}$ and ^3MC states were reoptimized here to work with a fully consistent set of states and at the same level of theory. The energy gaps between minima (ΔE) are given in Table 2. (Similar trends are observed for ΔE , $\Delta(E + \text{ZPE})$ or ΔG (298 K) energy gaps, see Table S3.) As expected, the optimized $^3\text{MLCT}$ state is stabilized in solvent, which decreases the $^3\text{MLCT}$ –GS gap and increases the $^3\text{MLCT}$ – ^3MC gap. In solvent, the $^3\text{MLCT}$ – ^3MC energy gap is larger for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (0.18 eV, 4 kcal/mol) than for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ (0.13 eV, 3 kcal/mol), but not much larger (and is similar within the accuracy of our method). It is thus required to go beyond this simple picture to rationalize the luminescence of one versus the non-luminescence of the other.

4.4 Exploring the $^3\text{MLCT}$ – ^3MC internal conversion process

The $^3\text{MLCT}$ – ^3MC minimum energy path (MEP) can be explored theoretically by two means: (1) using the strings method [75, 76] or the nudged elastic band method [31, 32], which minimize the energy path connecting the two minima using energies and gradients, thus allowing to quantify the activation barrier; (2) undertaking a transition-state (TS) search followed by intrinsic reaction coordinate calculations to connect the TS with the two minima [77]. Both methods estimate the activation barrier ΔE^\ddagger , which is the most relevant data for comparison with experiment, but none have been reported so far for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and only method (2) has been reported for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ [22]. Alternatively, the topology of the triplet PES was probed by running (computationally demanding) TDDFT 2D PES scans [20, 21]. We have previously compared methods (1) and (2) on another $\text{Ru}(\text{II})$ complex and have shown that they gave comparable

results [34]. The two MEPs calculated using method (1) in MeCN (SMD) are shown in Fig. 3. (MEPs in gas phase are shown in Figure S2 and are the direct consequence of relative MLCT destabilization in gas phase.) The evolution of the Mulliken spin population on ruthenium can be followed along the MEP. This shows that the $^3\text{MLCT}$ character is preserved for about half the way, after which electron density is suddenly transferred back to the metal to form a ^3MC state (Tables S1–S2).

In the case of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, the profile of the MEP is relatively abrupt towards the ^3MC state (which is a true minimum). This profile was qualitatively confirmed by two additional calculations:

- A single-point energy calculation at a geometry corresponding to $x = 1.1$ (obtained by linear extrapolation along the MEP coordinate) indicated that this structure had an energy more than 1 kcal/mol higher than that of the ^3MC minimum.
- Another NEB calculation was run starting from a 20-image IDPP path. This yielded a slightly smoother but very similar energy profile.

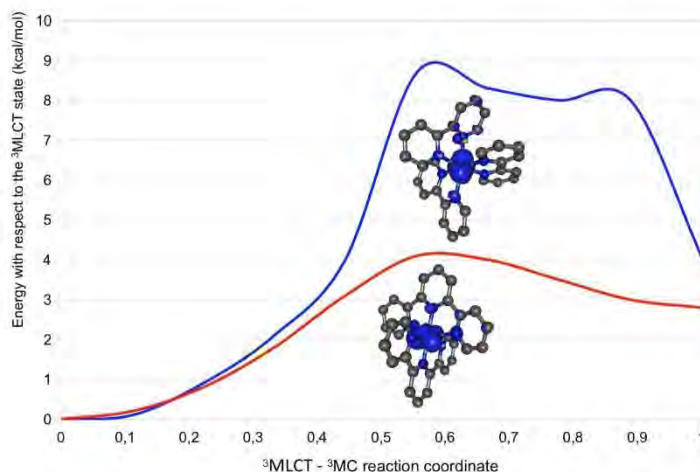
Therefore, the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ minimum energy path appears to be genuinely relatively abrupt towards the ^3MC minimum.

The activation barriers computed using the NEB method are 4.1 kcal/mol (0.18 eV) for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ in MeCN (2.0 kcal/mol = 0.09 eV in the gas phase) and 8.7 kcal/mol (0.38 eV) for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in MeCN (4.7 kcal/mol = 0.20 eV in the gas phase). Both values compare very well with the experimental values (activation energies derived from variable-temperature time-resolved emission measurements; 5 kcal/

mol [45] for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ and 11 kcal/mol [46] for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$). The stabilization of the $^3\text{MLCT}$ state in solvent doubles the $\text{MLCT} \rightarrow \text{MC}$ energy barrier with respect to the gas-phase calculation. The $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ energy barrier is significant for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in solvent, which is consistent with its luminescence properties and with ultrafast time-resolved spectroscopic studies (transient absorption [78] and IR [30, 79]), which indicate that no intermediate state is populated during the decay of the $^3\text{MLCT}$ state of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. On the other hand, the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ energy barrier is small for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, which is consistent with a non-luminescent complex and with excited-state equilibration, as measured by ultrafast transient absorption spectroscopy [42]. The fact that the excited-state population of $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ was experimentally found to reside mostly in the $^3\text{MLCT}$ state [42] is in perfect agreement with our computed $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ energy gap and with the forward and reverse energy barriers listed in Table 2. The $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ energy barrier computed using the NEB method also fully agrees with previous computational data obtained at a slightly different level of theory by Persson et al., who estimated this barrier to be 2 kcal/mol in MeCN by TDDFT 2D-PES scans [21], and by Heinze et al., who optimized the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ transition state and located it 2 kcal/mol above the $^3\text{MLCT}$ minimum in MeCN [22]. Comparing the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ energy gaps was insufficient to distinguish the phosphorescence of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ from the luminescence quenching in $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$. The knowledge of the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ energy barrier appears to be crucial to rationalize the observed photophysical properties. In other words, the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ internal conversion process is kinetically driven, rather than thermally driven.

The quality of the NEB MEP was confirmed by transition-state optimization in SMD-MeCN starting from NEB

Fig. 3 Computed NEB minimum energy path along the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ reaction coordinate for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (blue line) and $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ (red line) (B3LYP-D3, SMD-MeCN). The $^3\text{MLCT}$ state is found at $x = 0$ and the ^3MC state at $x = 1$. x is a reaction coordinate that corresponds to the geometrical advancement measuring the percentage of geometric distortion between start and end geometries. Plots of the Mulliken spin densities at the optimized transition states



crest geometries, which converged on structures of similar energy and geometry as the NEB crests (Tables S5, S7). The Mulliken spin density on Ru at the TS is 1.33 for tpy and 1.61 for bpy, and the MC character at the transition states is also illustrated in plots of their spin densities (Fig. 3).

4.5 Evolution from the ^3MC state: the $^3\text{MC}/\text{GS}$ minimum energy crossing point (MECP)

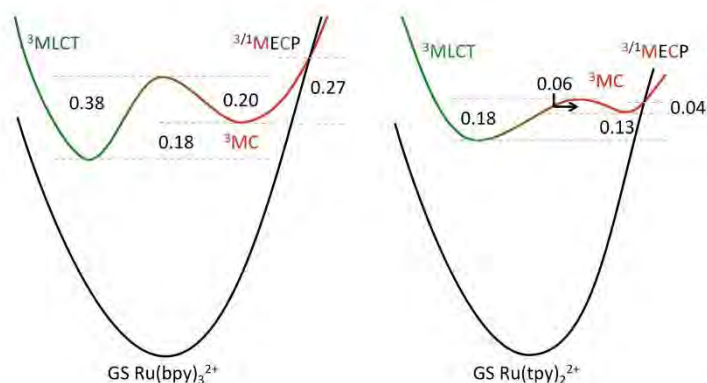
Once the ^3MC state is populated, which is favourable for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ as it involves a low 4 kcal/mol energy barrier, the system may return to the $^3\text{MLCT}$ state ($^3\text{MC} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ energy barrier) or may decay non-radiatively by crossing the ground-state surface (MECP– ^3MC energy gap). Whether in the gas phase or in solvent, both barriers are of the same order of magnitude for both complexes (Table 2). From a general viewpoint, the relevance of spin crossing phenomena in organometallic reactivity is now well established and is not limited to first-row transition metals [80–82]. Photochemical reactions involving coordination compounds are also commonly non-adiabatic, and intersystem crossing is encountered at several stages after photoexcitation (e.g. $^1\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MLCT}$ or $^3\text{MC} \rightarrow \text{GS}$) [83]. Singlet and triplet potential energy surfaces may particularly cross in regions where the ground-state species is largely destabilized by geometric distortions. Along the crossing line lies a point of minimum energy, whose geometry can be optimized using specific algorithms [84–87]. The position of this MECP, in terms of energy and structure, is particularly important in the framework of inorganic photophysics, when one wants to estimate the ease of non-radiative ground-state recovery by $^3\text{MC}/\text{GS}$ crossing, which is directly related to luminescence quenching. This type of calculation is far from systematic in the literature but is nonetheless essential for the understanding of the photoinduced processes. As pointed before [22], distortions in the $^3\text{MC}/\text{GS}$ MECP emphasize

the distortions in the corresponding ^3MC state. This effect is more pronounced for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, whose two longest bonds are significantly elongated in the MECP (+ 0.1 to + 0.3 Å) than for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, whose two longest bonds are only moderately elongated in the MECP (+ 0.05 Å). No major angular variations are noted between these ^3MC states and MECPs. It is noteworthy that the MECP is almost degenerate with the ^3MC state in the case of $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, while the MECP– ^3MC gap is significant in $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (Table 2). This indicates that the ^3MC state can decay non-radiatively more efficiently for the bis(tridentate) complex, in line with the absence of room-temperature luminescence. To illustrate the theoretical rationalization of the luminescence properties of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, energy gaps and barriers are summarized in Fig. 4.

4.6 Investigation of other possible deactivation pathways: direct $^3\text{MLCT}/\text{GS}$ MECP

Following Heinze's identification of a $^3\text{MLCT}/\text{GS}$ MECP in cyclometallated bis(tridentate) $\text{Ru}(\text{II})$ complexes [88], we were interested to search for such a crossing point, which would be located on the left-hand side of Fig. 4. For $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, (1) an MECP optimization starting from the GS geometry converges on the previously found $^3\text{MC}/\text{GS}$ MECP; (2) the same is obtained starting from the $^3\text{MLCT}$ geometry; (3) assuming that the distortions in the MECP emphasize the distortions in the corresponding triplet state (as for the $^3\text{MC}/\text{GS}$ MECP) [25, 88], we built a guess geometry by tilting the central cycle of the tridentate ligand receiving the electron. The dihedral angle between the central and peripheral cycles is about 10° in the $^3\text{MLCT}$ geometry and was increased to 30° in the guess geometry, as observed in Heinze's $^3\text{MLCT}/\text{GS}$ MECP [88]. An MECP optimization starting from this 30° -tilted guess geometry converged on the previously

Fig. 4 Schematic potential energy curves with energy gaps in eV, computed in SMD-MeCN



found $^3\text{MC/GS}$ MECP. In all three cases, the MECP optimization algorithm thus converges on the $^3\text{MC/GS}$ MECP.

To further probe the $^3\text{MLCT/GS}$ MECP region, we checked whether the preceding angular distortion actually decreases the singlet–triplet gap. To do so, three geometries were interpolated between the $^3\text{MLCT}$ and the 30° -tilted geometry and five ΔSCF calculations were performed. The ΔSCF value actually decreases along this distortion coordinate ($\Delta\text{SCF} = 1.68, 1.57, 1.45, 1.35$ and 1.27 eV for a tilting angle of $12^\circ, 17^\circ, 21^\circ, 26^\circ$ and 30°), but insufficiently to approach the crossing seam. Therefore, there is no accessible $^3\text{MLCT/GS}$ MECP for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$ that could account for an efficient direct non-radiative deactivation channel of the $^3\text{MLCT}$ state, in line with the energy gap law and with the fact that the $^3\text{MLCT}$ state is only weakly coupled to the ground state [89], whereas the ^3MC state is in the strong coupling limit [89, 90]. Similarly, all attempts to optimize a $^3\text{MLCT/GS}$ MECP for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ converged on MC-type MECPs. Having no highly accessible non-radiative deactivation pathways (neither through ^3MC nor through $^3\text{MLCT/GS}$ MECP), $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ is inevitably phosphorescent at room temperature. In the case of $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, the observed luminescence quenching necessarily involves $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ internal conversion, followed by $^3\text{MC} \rightarrow \text{GS}$ intersystem crossing through a very accessible $^3\text{MC/GS}$ MECP.

5 Conclusion

State-of-the art DFT calculations not only provide geometries and electronic structures, or enable us to model absorption and emission spectra. They also go well beyond a Jablonski diagram, providing us with energy barriers, minimum energy paths and minimum energy crossing points, which are required to unravel complex multistep mechanisms in the excited state or to rationalize photo-physical or photochemical data. This computational study reports, for the first time using the nudged elastic band method, the calculation of the minimum energy paths between the $^3\text{MLCT}$ and ^3MC minima for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$, providing us with a computational estimate of the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ energy barriers for both complexes, in the gas phase and in solvent, without requiring TS optimization or scanning arbitrary coordinates. In both cases, the data computed in solvent are in very good agreement with the experimental data, both in terms of absolute values and in terms of relative values (the barrier being twice larger for the tris(bidentate) complex). The quantitative character of the method is remarkable for such small energy barriers and holds great promise for the future of modern theoretical inorganic photochemistry.

6 Supporting information

Gas-phase bond lengths; VRES for $\text{Ru}(\text{tpy})_2^{2+}$; gas-phase NEB calculations; Mulliken spin density along the MEPs; schematic potential energy curves computed in the gas phase; comparison between $\Delta E/\Delta(E + \text{ZPE})/\Delta G$ (298 K); Cartesian coordinates for both complexes (GS, $^3\text{MLCT}$, ^3MC and MECP), in the gas phase and in solvent; Cartesian coordinates for the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}$ transition states optimized in SMD-MeCN (PDF). IDPP initial paths and converged minimum energy paths (xyz files).

Acknowledgements This article is dedicated to Jean-Pierre Sauvage on the occasion of his 2016 Nobel Prize. We thank the French Ministry for Higher Education and Research for a PhD fellowship to AS. This work was performed using HPC resources from CALMIP (Grant 2017-[p1112]).

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare that they have no conflict of interest.

References

- Kalyanasundaram K (1982) Photophysics, photochemistry and solar energy conversion with tris(bipyridyl)ruthenium(II) and its analogues. *Coord Chem Rev* 46:159–244
- Meyer TJ (1986) Photochemistry of metal coordination complexes: metal to ligand charge transfer excited states. *Pure Appl Chem* 58:1193–1206
- Juris A, Balzani V, Barigelli F et al (1988) Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence. *Coord Chem Rev* 84:85–277
- Campagna S, Puntoriero F, Nastasi F et al (2007) Photochemistry and photophysics of coordination compounds: ruthenium. In: Balzani V, Campagna S (eds) *Photochemistry and photophysics of coordination compounds I*. Springer, Berlin
- Thompson DW, Ito A, Meyer TJ (2013) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and other remarkable metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states. *Pure Appl Chem* 85:1257–1305. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-13-03-04>
- Daul C, Baerends EJ, Vernooijs P (1994) A density functional study of the MLCT states of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in D_3 symmetry. *Inorg Chem* 33:3538–3543
- Buchs M, Daul C (1998) Geometry optimization and excited states of $\text{Tris}(2,2'\text{-bipyridine})\text{ruthenium(II)}$ using density functional theory. *Chimia* 52:163–166
- Zheng K, Wang J, Shen Y et al (2001) Electronic structures and related properties of complexes $\text{M}(\text{bpy})_3^{n+}$ ($\text{M} = \text{Re}, \text{Os}$, and Ir ; $n = 1, 2$, and 3 , respectively). *J Phys Chem A* 105:7248–7253
- Zheng KC, Wang JP, Peng WL et al (2002) Theoretical studies on the electronic structures and related properties of $[\text{Ru}(\text{L})_3]^{2+}$ ($\text{L} = \text{bpy}, \text{bpm}, \text{pbz}$) with DFT method. *J Mol Struct THEOCHEM* 582:1–9
- Stoyanov SR, Villegas JM, Rillema DP (2002) Density functional theory calculations of selected Ru(II) two ring diimine complex dications. *Inorg Chem* 41:2941–2945. <https://doi.org/10.1021/ic0110629>

11. Muhavini Wawire C, Jouvenot D, Loiseau F et al (2014) Density-functional study of luminescence in polypyridine ruthenium complexes. *J Photochem Photobiol Chem* 276:8–15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.10.018>
12. Xie Z-Z, Fang W-H (2005) Electrophosphorescent divalent osmium and ruthenium complexes: a density functional theory investigation of their electronic and spectroscopic properties. *J Mol Struct THEOCHEM* 717:179–187. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2004.11.030>
13. Moret M-E, Tavernelli I, Rothlisberger U (2009) Combined QM/MM and classical molecular dynamics study of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in water. *J Phys Chem B* 113:7737–7744. <https://doi.org/10.1021/jp900147r>
14. Moret M-E, Tavernelli I, Chergui M, Rothlisberger U (2010) Electron localization dynamics in the triplet excited state of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in aqueous solution. *Chem Eur J* 16:5889–5894. <https://doi.org/10.1002/chem.201000184>
15. Tavernelli I, Curchod BFE, Rothlisberger U (2011) Nonadiabatic molecular dynamics with solvent effects: a LR-TDDFT QM/MM study of ruthenium(II) tris(bipyridine) in water. *Chem Phys* 391:101–109. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.03.021>
16. Nozaki K, Takamori K, Nakatsugawa Y, Ohno T (2006) Theoretical studies of phosphorescence spectra of tris(2,2'-bipyridine) transition metal compounds. *Inorg Chem* 45:6161–6178. <https://doi.org/10.1021/ic052068r>
17. Alary F, Heully J-L, Bijeire L, Vicendo P (2007) Is the $^3\text{MLCT}$ the only photoreactive state of polypyridyl complexes? *Inorg Chem* 46:3154–3165. <https://doi.org/10.1021/ic062193j>
18. Borg OA, Godinho SSMC, Lundqvist MJ et al (2008) Computational study of the lowest triplet state of ruthenium polypyridyl complexes used in artificial photosynthesis. *J Phys Chem A* 112:4470–4476. <https://doi.org/10.1021/jp8000702>
19. Jakubikova E, Chen W, Dattelbaum DM et al (2009) Electronic structure and spectroscopy of $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})](\text{H}_2\text{O})^{2+}$, and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{Cl})]^+$. *Inorg Chem* 48:10720–10725. <https://doi.org/10.1021/ic901477m>
20. Österman T, Abrahamsson M, Becker H-C et al (2012) Influence of triplet state multidimensionality on excited state lifetimes of bis-tridentate Ru^{II} complexes: a computational study. *J Phys Chem A* 116:1041–1050. <https://doi.org/10.1021/jp207044a>
21. Österman T, Persson P (2012) Excited state potential energy surfaces of bistridentate Ru^{II} complexes—a TD-DFT study. *Chem Phys* 407:76–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.09.001>
22. Breivogel A, Meister M, Förster C et al (2013) Excited state tuning of bis(tridentate) ruthenium(II) polypyridine chromophores by push-pull effects and bite angle optimization: a comprehensive experimental and theoretical study. *Chem Eur J* 19:13745–13760. <https://doi.org/10.1002/chem.201302231>
23. Charlot M-F, Pellegrin Y, Quaranta A et al (2006) A theoretical investigation into the photophysical properties of ruthenium polypyridine-type complexes. *Chem Eur J* 12:796–812. <https://doi.org/10.1002/chem.200500482>
24. Guillemoles J-F, Barone V, Joubert L, Adamo C (2002) A theoretical investigation of the ground and excited states of selected Ru and Os polypyridyl molecular dyes. *J Phys Chem A* 106:11354–11360. <https://doi.org/10.1021/jp021517v>
25. Heully J-L, Alary F, Boggio-Pasqua M (2009) Spin-orbit effects on the photophysical properties of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. *J Chem Phys* 131:184308. <https://doi.org/10.1063/1.3254196>
26. Nozaki K (2006) Theoretical studies on photophysical properties and mechanism of phosphorescence in $[\text{fac-Ir}(2\text{-phenylpyridine})_3]$. *J Chin Chem Soc* 53:101–112
27. Garino C, Terenzi A, Barone G, Salassa L (2016) Teaching inorganic photophysics and photochemistry with three ruthenium(II) polypyridyl complexes: a computer-based exercise. *J Chem Educ* 93:292–298. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00801>
28. Arias-Rotondo DM, McCusker JK (2016) The photophysics of photoredox catalysis: a roadmap for catalyst design. *Chem Soc Rev* 45:5803–5820. <https://doi.org/10.1039/C6CS00526H>
29. Neese F (2012) The ORCA program system. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* 2:73–78. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
30. Sun Q, Dereka B, Vauthey E et al (2017) Ultrafast transient IR spectroscopy and DFT calculations of ruthenium(II) polypyridyl complexes. *Chem Sci* 8:223–230. <https://doi.org/10.1039/C6SC01220E>
31. Jonsson H, Mills G, Jacobsen KW (1998) Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In: Berne BJ, Cicotti G, Coker DF (eds) *Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations*. World Scientific, pp 385–404
32. Henkelman G, Jónhannesson G, Jónsson H (2000) Methods for finding saddle points and minimum energy paths. In: Schwartz SD (ed) *Theoretical methods in condensed phase chemistry*. Kluwer Academic, Dordrecht, pp 269–300
33. Göttle AJ, Alary F, Boggio-Pasqua M et al (2016) Pivotal role of a pentacoordinate ^3MC state on the photocleavage efficiency of a thioether ligand in ruthenium(II) complexes: a theoretical mechanistic study. *Inorg Chem* 55:4448–4456. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00268>
34. Sanz García J, Alary F, Boggio-Pasqua M et al (2016) Is photoisomerization required for NO photorelease in ruthenium nitrosyl complexes? *J Mol Model* 22:284. <https://doi.org/10.1007/s00894-016-3138-2>
35. Dixon IM, Heully J-L, Alary F, Elliott PIP (2017) Theoretical illumination of highly original photoreactive ^3MC states and the mechanism of the photochemistry of Ru(II) tris(bidentate) complexes. *Phys Chem Chem Phys* 19:27765–27778. <https://doi.org/10.1039/C7CP05532C>
36. Harrigan RW, Hager GD, Crosby GA (1973) Evidence for multiple-state emission from ruthenium(II) complexes. *Chem Phys Lett* 21:487–490
37. Fleischhauer PD, Adamson AW, Sartori G (1972) Excited states of metal complexes and their reactions. In: Edwards JO (ed) *Progress in inorganic chemistry*. Wiley, Hoboken, pp 1–56
38. Damrauer NH, Cerullo G, Yeh A et al (1997) Femtosecond dynamics of excited-state evolution in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. *Science* 275:54–57
39. Henry W, Coates CG, Brady C et al (2008) The early picosecond photophysics of Ru(II) polypyridyl complexes: a tale of two time-scales. *J Phys Chem A* 112:4537–4544. <https://doi.org/10.1021/jp711873s>
40. Cannizzo A, van Mourik F, Gawelda W et al (2006) Broadband femtosecond fluorescence spectroscopy of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. *Angew Chem Int Ed* 45:3174–3176. <https://doi.org/10.1002/anie.200600125>
41. Yeh AT, Shank CV, McCusker JK (2000) Ultrafast electron localization dynamics following photo-induced charge transfer. *Science* 289:935–938
42. Hewitt JT, Vallett PJ, Damrauer NH (2012) Dynamics of the $^3\text{MLCT}$ in Ru(II) terpyridyl complexes probed by ultrafast spectroscopy: evidence of excited-state equilibration and interligand electron transfer. *J Phys Chem A* 116:11536–11547. <https://doi.org/10.1021/jp308091t>
43. Van Houten J, Watts RJ (1976) Temperature dependence of the photophysical and photochemical properties of the tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) ion in aqueous solution. *J Am Chem Soc* 98:4853–4858
44. Juris A, Balzani V, Belser P, von Zelewsky A (1981) Characterization of the excited state properties of some new photosensitizers of the ruthenium (polypyridine) family. *Helv Chim Acta* 64:2175–2182
45. Amini A, Harriman A, Mayeux A (2004) The triplet excited state of ruthenium(II) bis(2,2':6',2''-terpyridine): comparison between

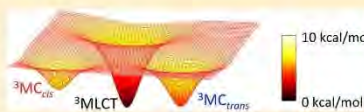
- experiment and theory. *Phys Chem Chem Phys* 6:1157–1164. <https://doi.org/10.1039/B313526H>
46. Caspar JV, Meyer TJ (1983) Photochemistry of tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(2+) ion ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$). Solvent Effects. *J Am Chem Soc* 105:5583–5590
 47. Schoenlein RW, Chattopadhyay S, Chong HHW et al (2000) Generation of femtosecond pulses of synchrotron radiation. *Science* 287:2237–2240
 48. Chen LX, Zhang X (2013) Photochemical processes revealed by X-ray transient absorption spectroscopy. *J Phys Chem Lett* 4:4000–4013. <https://doi.org/10.1021/jz401750g>
 49. Bressler C, Chergui M (2004) Ultrafast X-ray absorption spectroscopy. *Chem Rev* 104:1781–1812. <https://doi.org/10.1021/cr0206667>
 50. Bressler C, Chergui M (2010) Molecular structural dynamics probed by ultrafast X-ray absorption spectroscopy. *Annu Rev Phys Chem* 61:263–282. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.012809.103353>
 51. Saes M, Bressler C, Abela R et al (2003) Observing photochemical transients by ultrafast X-ray absorption spectroscopy. *Phys Rev Lett* 90:47403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.047403>
 52. Gawelda W, Johnson M, de Groot FMF et al (2006) Electronic and molecular structure of photoexcited $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ probed by picosecond X-ray absorption spectroscopy. *J Am Chem Soc* 128:5001–5009. <https://doi.org/10.1021/ja054932k>
 53. Sato T, Nozawa S, Tomita A et al (2012) Coordination and electronic structure of ruthenium(II) tris-2,2'-bipyridine in the triplet metal-to-ligand charge-transfer excited state observed by picosecond time-resolved Ru K-edge XAFS. *J Phys Chem C* 116:14232–14236. <https://doi.org/10.1021/jp3038285>
 54. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37:785–789
 55. Becke AD (1993) A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *J Chem Phys* 98:1372–1377. <https://doi.org/10.1063/1.464304>
 56. Andrae D, Haeussermann U, Dolg M et al (1990) Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor Chim Acta* 77:123–141
 57. Weigend F, Ahlrichs R (2005) Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Phys Chem Chem Phys* 7:3297–3305. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
 58. Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H (2010) A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J Chem Phys* 132:154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
 59. Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L (2011) Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J Comput Chem* 32:1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
 60. Rillema DP, Jones DS (1979) Structure of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) hexafluorophosphate, $[\text{Ru}(\text{bipy})_3][\text{PF}_6]_2$; X-ray crystallographic determination. *J Chem Soc Chem Commun*. <https://doi.org/10.1039/C39790000849>
 61. Bessel CA, See RF, Jameson DL et al (1992) Structural considerations of terdentate ligands: crystal structures of 2,2':6',2"-terpyridine and 2,6-bis(pyrazol-1-yl) pyridine. *J Chem Soc Dalton Trans* 3223–3228. <https://doi.org/10.1039/DT9920003223>
 62. Marenich AV, Cramer CJ, Truhlar DG (2009) Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *J Phys Chem B* 113:6378–6396. <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
 63. Allouche A-R (2011) Gabedit—a graphical user interface for computational chemistry softwares. *J Comput Chem* 32:174–182. <https://doi.org/10.1002/jcc.21600>
 64. Ishida H, Tobita S, Hasegawa Y et al (2010) Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements. *Coord Chem Rev* 254:2449–2458. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.04.006>
 65. Petrenko T, Neese F (2007) Analysis and prediction of absorption band shapes, fluorescence band shapes, resonance raman intensities, and excitation profiles using the time-dependent theory of electronic spectroscopy. *J Chem Phys* 127:164319. <https://doi.org/10.1063/1.2770706>
 66. Petrenko T, Neese F (2012) Efficient and automatic calculation of optical band shapes and resonance raman spectra for larger molecules within the independent mode displaced harmonic oscillator model. *J Chem Phys* 137:234107. <https://doi.org/10.1063/1.4771959>
 67. Bradley PG, Kress N, Hornberger BA et al (1981) Vibrational spectroscopy of the electronically excited state. 5. Time-resolved resonance Raman study of tris(bipyridine) ruthenium(II) and related complexes. Definitive evidence for the “localized” MLCT state. *J Am Chem Soc* 103:7441–7446
 68. Herbol HC, Stevenson J, Clancy P (2017) Computational implementation of nudged elastic band, rigid rotation, and corresponding force optimization. *J Chem Theory Comput* 13:3250–3259. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00360>
 69. Smidstrup S, Pedersen A, Stokbro K, Jónsson H (2014) Improved initial guess for minimum energy path calculations. *J Chem Phys* 140:214106
 70. Chen P, Meyer TJ (1998) Medium effects on charge transfer in metal complexes. *Chem Rev* 98:1439–1478
 71. Thompson DW, Fleming CN, Myron BD, Meyer TJ (2007) Rigid medium stabilization of metal-to-ligand charge transfer excited states. *J Phys Chem B* 111:6930–6941. <https://doi.org/10.1021/jp068682l>
 72. Klamt A, Schürmann G (1993) COSMO: a New approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its Gradient. *J Chem Soc Perkin Trans* 2:799–805
 73. Ito A, Meyer TJ (2012) The golden rule, application for fun and profit in electron transfer, energy transfer, and excited-state decay. *Phys Chem Chem Phys* 14:13731–13745. <https://doi.org/10.1039/c2cp41658a>
 74. Wrighton M, Morse DL (1974) The nature of the lowest excited state in tricarbonylchloro-1,10-phenanthroline-ruthenium(II) and related complexes. *J Am Chem Soc* 96:998–1003
 75. Liotard D, Penot J-P (1981) Critical paths and passes: application to quantum chemistry. In: Della Dora J, Demongeot J, Lacolle B (eds) *Numerical methods in the study of critical phenomena*. Springer, Berlin, pp 213–221
 76. Liotard DA (1992) Algorithmic tools in the study of semiempirical potential surfaces. *Int J Quantum Chem* 44:723–741
 77. Fukui K (1981) The path of chemical reactions—the IRC approach. *Acc Chem Res* 14:363–368
 78. Sun Q, Mosquera-Vazquez S, Lawson Daku LM et al (2013) Experimental evidence of ultrafast quenching of the $^3\text{MLCT}$ luminescence in ruthenium(II) tris-bipyridyl complexes via a ^3dd state. *J Am Chem Soc* 135:13660–13663. <https://doi.org/10.1021/ja407225t>
 79. Mukuta T, Fukazawa N, Murata K et al (2014) Infrared vibrational spectroscopy of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in the excited triplet state. *Inorg Chem* 53:2481–2490. <https://doi.org/10.1021/ic402474t>
 80. Sanz García J, Alary F, Boggio-Pasqua M et al (2015) Establishing the two-photon linkage isomerization mechanism in the nitrosyl complex $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ by DFT and TDDFT. *Inorg Chem* 54:8310–8318. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00998>

81. Shaik S, Danovich D, Fiedler A et al (1995) Two-state reactivity in organometallic gas-phase ion chemistry. *Helv Chim Acta* 78:1393–1407
82. Schröder D, Shaik S, Schwarz H (2000) Two-state reactivity as a new concept in organometallic chemistry. *Acc Chem Res* 33:139–145. <https://doi.org/10.1021/ar990028j>
83. Marian CM (2012) Spin-orbit coupling and intersystem crossing in molecules. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* 2:187–203. <https://doi.org/10.1002/wcms.83>
84. Harvey JN, Aschi M, Schwarz H, Koch W (1998) The singlet and triplet states of phenyl cation. A hybrid approach for locating minimum energy crossing points between non-interacting potential energy surfaces. *Theor Chem Acc* 99:95–99
85. Poli R, Harvey JN (2003) Spin forbidden chemical reactions of transition metal compounds. New ideas and new computational challenges. *Chem Soc Rev* 32:1–8. <https://doi.org/10.1039/b200675h>
86. Harvey JN, Poli R, Smith KM (2003) Understanding the reactivity of transition metal complexes involving multiple spin states. *Coord Chem Rev* 238:347–361
87. Harvey JN (2014) Spin-forbidden reactions: computational insight into mechanisms and kinetics: spin-forbidden reactions. *Wiley Interdiscip Rev Comput Mol Sci* 4:1–14. <https://doi.org/10.1002/wcms.1154>
88. Kreitner C, Heinze K (2016) Excited state decay of cyclometallated polypyridine ruthenium complexes: insight from theory and experiment. *Dalton Trans* 45:13631–13647. <https://doi.org/10.1039/C6DT01989G>
89. Englman R, Jortner J (1970) The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Mol Phys* 18:145–164
90. Teller E (1937) The crossing of potential surfaces. *J Phys Chem* 41:109–116

Exploration of Uncharted ^3PES Territory for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$: A New ^3MC Minimum Prone to Ligand Loss PhotochemistryAdrien Soupart,[#] Fabienne Alary,[#] Jean-Louis Heully,[#] Paul I. P. Elliott,^{*,§,¶} and Isabelle M. Dixon^{*,#}[#]Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, Université de Toulouse, CNRS, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France[§]Department of Chemistry, University of Huddersfield, Queensgate, Huddersfield, HD1 3DH, U.K.[¶]Centre for Functional Materials, University of Huddersfield, Queensgate, Huddersfield, HD1 3DH, U.K.

Supporting Information

ABSTRACT: We have identified a new ^3MC state bearing two elongated Ru–N bonds to the same ligand in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. This DFT-optimized structure is a local minimum on the ^3PES . This distal MC state ($^3\text{MC}_{\text{cis}}$) is destabilized by less than 2 kcal/mol with respect to the classical MC state ($^3\text{MC}_{\text{trans}}$), and energy barriers to populate $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ and $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ from the $^3\text{MLCT}$ state are similar according to nudged elastic band minimum energy path calculations. Distortions in the classical $^3\text{MC}_{\text{trans}}$, that is, elongation of two Ru–N bonds toward two different bpy ligands, are not expected to favor the formation of ligand-loss photoproducts. On the contrary, the new $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ could be particularly relevant in the photodegradation of Ru(II) polypyridine complexes.



INTRODUCTION

For the last four decades, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ has been at the heart of inorganic photochemistry and has been thoroughly studied for its intrinsic photophysical properties, which arise from the interplay of two excited states of different electronic nature.¹ Irradiation in the visible region populates a singlet metal-to-ligand charge transfer state ($^1\text{MLCT}$), which populates a $^3\text{MLCT}$ state, following quantitative intersystem crossing. This charge transfer state can deactivate radiatively (the complex is phosphorescent at room temperature), nonradiatively,² or via the population of a metal-centered state (^3MC). This ^3MC state is by nature highly distorted with respect to the ground state geometry, which is thought to be related to its capacity to quench the $^3\text{MLCT}$ luminescence through direct crossing with the reactant's ground state surface or through photoreactivity.¹ But this photoreactivity, resulting in the loss of bpy, seems unlikely to be due to classical axially elongated ^3MC states repelling two pyridines from two distinct bpy ligands.

The recent computational identification of several ^3MC minima displaying various modes of elongations in heteroleptic tris(bidentate) Ru(II) complexes evidenced the existence of novel ^3MC states, in which bond elongations are focused toward a single bidentate ligand (hence involving elongation of two Ru–N bonds *cis* to one another. This class of MC state is called $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ hereafter). This type of ^3MC minimum, only once previously reported in a photochromic Ru sulfoxide complex,³ has been shown to be particularly prone to eject a bidentate ligand.⁴ Very recently this type of geometry has also been reported to be involved in Δ/Λ isomerism, and its involvement in ligand loss was suggested.⁵ In relation with the reported (relative) photostability of the archetypical $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$,^{6–10} we were interested in testing the hypothesis that such MC states had a more general existence and could also be found in

homoleptic tris(bidentate) complexes. The aim of this work was therefore to search for such a $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ minimum on the triplet excited potential energy surface of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and we report its successful characterization here. We show that this new $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ state is only marginally higher in energy than the classical axially elongated ^3MC state, and that both ^3MC states have a similar barrier to their population from the $^3\text{MLCT}$ state. Thus, these novel $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ states are likely to have significant involvement in the photophysics and photochemistry of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -type complexes. We may therefore need to fundamentally reassess our presumptions of how photorelease of bpy and other ligands occurs in this class of complexes, in search for a better photoreactive ^3MC candidate.

EXPERIMENTAL BACKGROUND

In the 1970s, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was reported to undergo photolysis in the presence of coordinating solvents (e.g., water or acetonitrile)⁶ or ions (e.g., chloride^{7,10} or thiocyanato⁸). This photodegradation phenomenon was specifically studied in particularly unfavorable conditions (0.1 M HCl at 95 °C) to allow the complete characterization and quantification of photoproducts.^{6,11} In terms of mechanism, to our knowledge, no structural data is available on ^3MC states of Ru(II) complexes, which are short-lived species. The population of such ^3MC states has been recently evidenced through characteristic signatures obtained in transient absorption spectroscopy^{12,13} and time-resolved infrared spectroscopy.^{14–16}

But the fact that κ^1 -bpy intermediates bearing a monodentate bpy ligand are obtained^{10,11,17} leads us to think that a specific

Received: December 22, 2017

Published: March 6, 2018

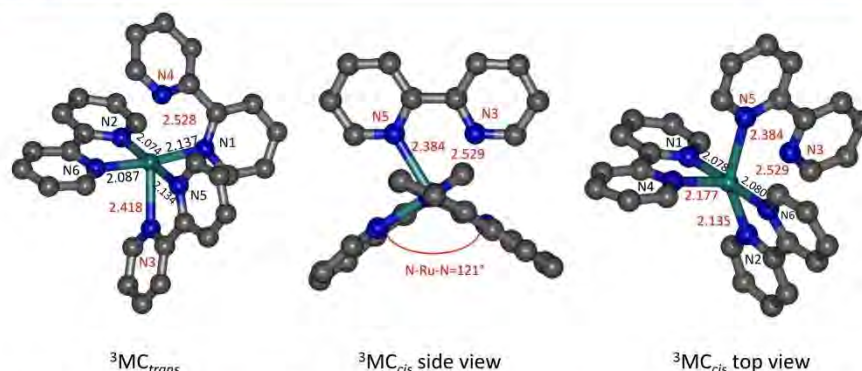


Figure 1. Structures of optimized $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ and $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ (B3LYP-D3, SMD–MeCN; Ru label not shown). Ru–N distances in angstroms.

^3MC state is distorted in such a way as to allow for this, in line with the postulated dissociative mechanism.^{17,18}

METHODOLOGY

To rationalize the photoreactivity of ruthenium complexes, one needs to map the topology of their lowest triplet potential energy surface (^3PES). Once the minima are localized and identified, the quantification of the energy barrier that is encountered by the system along the minimum energy path (MEP) is highly informative as it is related to the ease with which one triplet state populates another. In addition, the localization of singlet/triplet minimum energy crossing points (MECPs) is crucial because these points lead the system to closed-shell species that will either repopulate reactant GS or, according to Wigner rules, react with solvent and form the photoproduct (the latter being out of the scope of this work).¹⁸ This work therefore reports minima, MEPs and MECPs for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in MeCN solution, following the same computational procedure as the one recently used to establish the $^3\text{MLCT}$ – ^3MC energy barrier.¹⁹ Only a limited number of mechanistic theoretical studies have highlighted the crucial role of distorted ^3MC states in photoreactive Ru(II) complexes,^{2–5,20–31} but only three of these describe ^3MC states displaying elongations toward both bonds to the same bidentate ligand.^{3–5}

COMPUTATIONAL METHODS

This study was performed in solvent (MeCN, as modeled by SMD)³² since solvent significantly stabilizes $^3\text{MLCT}$ states.¹⁹ Geometry optimizations were performed with Orca 3³³ using the B3LYP functional,^{34,35} a relativistic small-core pseudopotential on Ru (SD28),³⁶ the def2-TZVP(-f) basis set,³⁷ and the empirical D3 dispersion correction.^{38,39} The restricted Kohn–Sham formalism was used for ground states, while its unrestricted analogue was used for triplet states. SCF convergence was achieved using the DIIS algorithm followed by a semiquadratic SOSCF converger. Geometries of the minima in solvent were optimized starting from the gas phase ones. Geometries of the MECPs were optimized starting from the geometries of the corresponding ^3MC states in MeCN. Frequency calculations were run at the same level of theory and the absence of imaginary frequencies ascertained the nature of these points as minima. Mulliken spin densities on Ru were used as a straightforward descriptor of the electronic nature of the triplet excited state (~ 1 for a $^3\text{MLCT}$ state, ~ 1.8 for a ^3MC state) and a full orbital analysis was conducted using Gabedit⁴⁰ to confirm the localization of the unpaired electrons. MEPs were optimized in SMD–MeCN with the nudged elastic band (NEB) method^{41,42} using a python module developed in the Clancy group that is interfaced with Orca.⁴³ A 10-frame initial path

was prepared by interpolating start and end geometries using the IDPP method.⁴⁴

MINIMA

Up to now, the lowest triplet excited potential energy surface of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ was known to display two minima: a minimum of MLCT nature in the region of the GS equilibrium geometry and a minimum of MC nature obtained after manual elongation of two *trans* Ru–N bonds (hereafter called $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ to highlight the elongation of two *trans* Ru–N bonds).^{45,46} The rationale behind this strategy of manual distortion was guided by the ground state molecular orbitals, which indicated that the lowest of the two e_g -type orbitals was of the d_{z^2} -type (the terminology d_{z^2} -like and $d_{x^2-y^2}$ -like is employed for the sake of clarity, although it is not related to the actual axis systems of the states). The population of this d_{z^2} -like orbital in the triplet excited state would thus result in the aforementioned bond elongations. The resulting *trans*-elongated minimum is considered to be the classical ^3MC state. Initially optimized under C_2 symmetry constraints in vacuum to reduce the computational cost,⁴⁵ this MC minimum is here more distorted but the characteristic elongation of two *trans* Ru–N bonds is maintained (2.42 and 2.53 Å, Figure 1 and Table S1). In MeCN solvent (SMD), the GS– $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ gap is 2.21 eV (51.0 kcal/mol), while the $^3\text{MLCT}$ – $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ gap is 0.18 eV (4.2 kcal/mol).¹⁹ These gaps are in good agreement with previous reports.¹²

A possible distal *cis*-elongated ^3MC state was searched for by building a starting geometry with two elongated Ru–N distances of ~ 2.5 Å involving a single bpy ligand, while keeping the other two bpy ligands at more classical Ru–N distances (2.08–2.18 Å). The angle between the mean planes of these two ligands was also increased to $\sim 130^\circ$ to mimic the flattened geometry observed in a related series of bi(triazolyl) (btz) complexes.⁴ This geometry gently optimized to a minimum, as testified by the absence of imaginary frequencies in the calculation. Because of the steric clash between α -hydrogen atoms in bpy ligands, the equilibrium geometry of the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ distal ^3MC ($^3\text{MC}_{\text{cis}}$) is not as flat as with btz (which does not induce such a steric clash), and a final interligand angle of 121° is observed in the opposite quadrant with respect to the distal ligand (Figure 1). The distal bpy displays final Ru–N distances of 2.38 and 2.53 Å. The other

two bpy ligands display final Ru–N distances of 2.09 and 2.17 Å. Note that Ru–N1 and Ru–N5 are necessarily elongated in $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ as a consequence of the major elongations observed on the two attached pyridines (Ru–N4 and Ru–N3). On the other hand, Ru–N4 (and to a lesser extent Ru–N2) are elongated in $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ as a result of direct antibonding interactions with two lobes of the $d_{x^2-y^2}$ -like $d\sigma^*$ orbital. Remarkably, the distal $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ state is only 0.08 eV destabilized (1.9 kcal/mol) with respect to the classical $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ state. Overall the $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ state displays four elongated Ru–N bonds (two elongations of which are more pronounced) with respect to the GS geometry, and results from the occupation of a $d_{x^2-y^2}$ -like antibonding orbital (Figure 2).

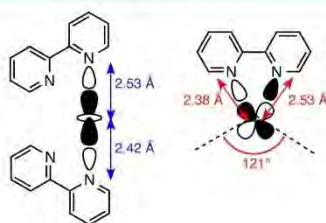


Figure 2. Schematic antibonding interactions in the classical $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ (d_{z^2} -like, left) and in the new $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ ($d_{x^2-y^2}$ -like, right) minima (Ru atom not shown). The dashed lines signify the approximate planes of the two other bpy ligands for $^3\text{MC}_{\text{cis}}$. Remarkable Ru–N distances and N–Ru–N angles with B3LYP-D3 in SMD–MeCN.

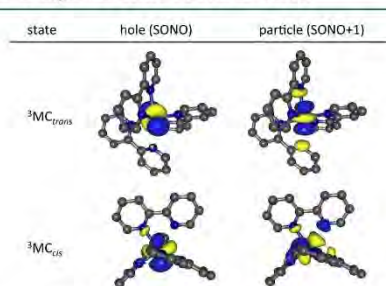


Figure 3. ^3MC singly occupied natural orbitals.

As shown on Figure 3, the singly occupied natural orbitals of these two ^3MC minima, $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ and $^3\text{MC}_{\text{cis}}$, display clear d_{z^2} -like and $d_{x^2-y^2}$ -like features that are responsible for the observed geometric distortions in these excited states. These d-orbital contributions match those for singly occupied natural orbitals for ^3MC states for $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{btz})_2]^{2+}$ complexes reported recently ($\text{N}^{\wedge}\text{N}$ = bpy, 4-(pyrid-2-yl)-1,2,3-triazole).⁴

■ MINIMUM ENERGY PATHS (MEPs)

We have previously shown that the nudged elastic band (NEB) method,^{41,42} which derives from a chain-of-states approach,^{47,48} is a powerful method to probe the topology of the ^3PES .^{19,21} This type of method determines the minimum energy path and provides the activation barrier encountered along this MEP, with no apriorism regarding the geometry of a transition state (explicit searching for which is not required). Further confirmation of the quality of the ^3MEP computed using the

NEB method came from transition state optimization starting from the NEB crests, which converged smoothly at similar energies and geometries.¹⁹ In this work, MEPs have been computed in solvent between the three triplet excited state minima (Table S2). As schematized in Figure 4, the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{trans}}$ and $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{cis}}$ barriers are similar at 9 and 10 kcal/mol, respectively, while the $^3\text{MC}_{\text{trans}} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{cis}}$ barrier only amounts to 2 kcal/mol.

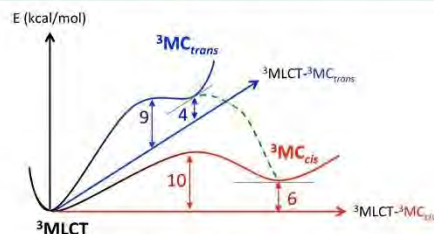


Figure 4. Energy profiles for the $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{trans}}$ (blue) and $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{cis}}$ (red) conversions following two distinct reaction coordinates. The green dashed line schematizes the direct $^3\text{MC}_{\text{trans}} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{cis}}$ conversion with a 2 kcal/mol barrier.

■ MINIMUM ENERGY CROSSING POINTS (MECPs)

The existence of singlet/triplet MECPs in the vicinity of a ^3MC minimum is well established and provides an efficient nonradiative deactivation funnel. In $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, the MECP between the classical $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ state and the ground state PES was described in 2009 in vacuum,⁴⁶ lying 7 kcal/mol (0.3 eV) above the ^3MC minimum after further geometrical distortions along the $\text{GS} \rightarrow ^3\text{MC}$ reaction coordinate. This MECP is called $\text{MECP}_{\text{trans}}$ hereafter. At the current level of theory, $\text{MECP}_{\text{trans}}$ is found 6.2 kcal/mol above the $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ minimum. Having now characterized another ^3MC state, we also searched for the MECP between this $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ state and the ground state PES. This crossing point, called MECP_{cis} , was found to lie only 1.3 kcal/mol above $^3\text{MC}_{\text{cis}}$. The two MECPs are distinct and MECP_{cis} is lower in energy than $\text{MECP}_{\text{trans}}$ by 3 kcal/mol. Table S1 displays selected geometrical parameters and Table S3 displays the singly occupied natural orbitals (SONOs) of the *cis* and *trans* $^3\text{MECPs}$, showing the orbital parentage between each ^3MC minimum and its corresponding MECP. These two MECPs connect the ^3PES to the reactant GS PES, but others would bring the system further toward photoreactivity, once the system has entered the region where pentacoordinate species are accessible. This was hypothesized in ref 21 and further developed in ref 4.

■ IMPACT ON THE PHOTOREACTIVITY OF $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

The formation of bis(bipyridine) ligand-loss photoproducts from the reaction of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in the presence of coordinating solvents or anions indicates that the complex is able to lose one bpy ligand after photoexcitation, albeit in very low yield under normal experimental conditions. Photoinduced ligand loss is triggered by the population of dissociative excited states. As shown in Figure 1, the classical $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ state displays two elongated *trans* Ru–N bonds. As such, it does not seem to be prone to lose one bpy ligand, although we may not

completely exclude it from all possible photoreactivity mechanisms. On the other hand, the newly identified distal $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ excited state displaying major bond elongations toward a single bpy ligand may be expected to evolve toward photo-products involving loss of bpy. Mechanistically, the new $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ is equivalent to previously described flattened ^3MC states,⁴ in that it could be the last step before ligand decoordination and diffusion. In any case, the comparative ease with which both $^3\text{MC}_{\text{trans}}$ and $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ states will be populated from the $^3\text{MLCT}$ state, and the highly accessible MECF for the latter, mean that hitherto unrecognized $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ states will undoubtedly play a major role in the photophysics and excited state deactivation dynamics of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and related complexes.

CONCLUSION

A ^3MC state displaying one distal bpy ligand was identified and optimized to a minimum for $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. This distal MC state ($^3\text{MC}_{\text{cis}}$) is destabilized by less than 2 kcal/mol with respect to the classical MC state ($^3\text{MC}_{\text{trans}}$). The $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{trans}}$ and $^3\text{MLCT} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{cis}}$ barriers are both ~ 10 kcal/mol in acetonitrile solution, and the $^3\text{MC}_{\text{trans}} \rightarrow ^3\text{MC}_{\text{cis}}$ barrier is as low as 2 kcal/mol. These figures are larger than those recently reported for photoreactive Ru bi(triazolyl) derivatives,⁴ in line with the much greater photostability of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Nevertheless the very existence of the distal $^3\text{MC}_{\text{cis}}$ state as a local minimum, and its accessibility, may have broad implications in our understanding of the photochemistry and photophysics of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and related complexes. The lowest ^3PES is clearly far more complex than previously appreciated and previous presumptions regarding excited state processes involved in photoreactivity may therefore require some reassessment. At this moment the existence of other ^3MC minima cannot be excluded, and we are currently exploring photoreactivity mechanisms in relation with the observed photochemistry of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b03229.

Computational details regarding NEB calculations; selected geometrical parameters and total energies; NEB minimum energy paths (MEPs) and Mulliken spin population on Ru along the MEPs; singly occupied natural orbitals for ^3MC states and associated MECFs (PDF)

Cartesian coordinates (ZIP)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: P.I.Elliott@hud.ac.uk.

*E-mail: isabelle.dixon@irsamc.unp-tlse.fr.

ORCID

Paul I. P. Elliott: 0000-0003-1570-3289

Isabelle M. Dixon: 0000-0001-5551-6715

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the French Ministry for Higher Education and Research for a Ph.D. fellowship to A.S. This work was performed using HPC resources from CALMIP (Grant 2017-[p1112]). P.E. also acknowledges the University of Huddersfield for supporting this work.

REFERENCES

- (1) Thompson, D. W.; Ito, A.; Meyer, T. J. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and Other Remarkable Metal-to-Ligand Charge Transfer (MLCT) Excited States. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1257–1305.
- (2) Englman, R.; Jortner, J. The Energy Gap Law for Radiationless Transitions in Large Molecules. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145–164.
- (3) Göttle, A. J.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. Adiabatic Versus Nonadiabatic Photoisomerization in Photochromic Ruthenium Sulfoxide Complexes: A Mechanistic Picture from Density Functional Theory Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9172–9174.
- (4) Dixon, I. M.; Heully, J.-L.; Alary, F.; Elliott, P. I. P. Theoretical Illumination of Highly Original Photoreactive ^3MC States and the Mechanism of the Photochemistry of Ru(II) Tris(bidentate) Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 27765–27778.
- (5) Feng, L.; Wang, Y.; Jia, J. Triplet Ground-State-Bridged Photochemical Process: Understanding the Photoinduced Chiral Inversion at the Metal Center of $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{L-Ser})]^+$ and Its Bipy Analogues. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14467–14476.
- (6) Van Houten, J.; Watts, R. J. Temperature Dependence of the Photophysical and Photochemical Properties of the tris(2,2'-bipyridyl) Ruthenium(II) Ion in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853–4858.
- (7) Durham, B.; Caspar, J. V.; Nagle, J. K.; Meyer, T. J. Photochemistry of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4803–4810.
- (8) Hoggard, P. E.; Porter, G. B. Photoanion of the tris(2,2'-bipyridine) Ruthenium(II) Cation by Thiocyanate. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1457–1463.
- (9) Thompson, D. W.; Wishart, J. F.; Brunschwig, B. S.; Sutin, N. Efficient Generation of the Ligand Field Excited State of Tris-(2,2'-bipyridine)-ruthenium(II) through Sequential Two-Photon Capture by $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ or Electron Capture by $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8117–8122.
- (10) Gleria, M.; Minto, F.; Beggato, G.; Bortolus, P. Photochemistry of Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) in Chlorinated Solvents. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 285.
- (11) Van Houten, J.; Watts, R. J. Photochemistry of tris(2,2'-bipyridyl) Ruthenium(II) in Aqueous Solutions. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3381–3385.
- (12) Sun, Q.; Mosquera-Vazquez, S.; Lawson Daku, L. M.; Guénée, L.; Goodwin, H. A.; Vauthey, E.; Hauser, A. Experimental Evidence of Ultrafast Quenching of the $^3\text{MLCT}$ Luminescence in Ruthenium(II) Tris-Bipyridyl Complexes via a ^3dd State. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13660–13663.
- (13) Cadanel, A.; Pieslinger, G. E.; Tongying, P.; Kuno, M. K.; Baraldo, L. M.; Hodak, J. H. Spectroscopic Signatures of Ligand Field States in $\{\text{Ru}^{\text{II}}(\text{imine})\}$ Complexes. *Dalton Trans* **2016**, *45*, 5464–5475.
- (14) Mukuta, T.; Fukazawa, N.; Murata, K.; Inagaki, A.; Akita, M.; Tanaka, S.; Koshihara, S.; Onda, K. Infrared Vibrational Spectroscopy of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpm})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in the Excited Triplet State. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2481–2490.
- (15) Mukuta, T.; Tanaka, S.; Inagaki, A.; Koshihara, S.; Onda, K. Direct Observation of the Triplet Metal-Centered State in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ Using Time-Resolved Infrared Spectroscopy. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 2802–2807.
- (16) Sun, Q.; Dereka, B.; Vauthey, E.; Lawson Daku, L. M.; Hauser, A. Ultrafast Transient IR Spectroscopy and DFT Calculations of Ruthenium(II) Polypyridyl Complexes. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 223–230.

- (17) Durham, B.; Walsh, J. L.; Carter, C. L.; Meyer, T. J. Synthetic Applications of Photosubstitution Reactions of Poly(pyridyl) Complexes of Ruthenium(II). *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 860–865.
- (18) Vanquickenborne, L. G.; Ceulemans, A. Ligand-Field Models and the Photochemistry of Coordination Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 157–202.
- (19) Soupart, A.; Dixon, I. M.; Alary, F.; Heully, J.-L. DFT Rationalization of the Room Temperature Luminescence Properties of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and $\text{Ru}(\text{tpy})_3^{2+}$: $^3\text{MLCT}$ - ^3MC Minimum Energy Path from NEB Calculations and Emission Spectra from VRES Calculations. *Theor. Chem. Acc.* **2018**, *137*, 37.
- (20) Göttle, A. J.; Alary, F.; Dixon, I. M.; Heully, J.-L.; Boggio-Pasqua, M. Unravelling the $\text{S} \rightarrow \text{O}$ Linkage Photoisomerization Mechanisms in *Cis*- and *Trans*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{DMSO})_2]^{2+}$ Using Density Functional Theory. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 6752–6760.
- (21) Göttle, A. J.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M.; Dixon, I. M.; Heully, J.-L.; Bahreman, A.; Askes, S. H. C.; Bonnet, S. Pivotal Role of a Pentacoordinate ^3MC State on the Photocleavage Efficiency of a Thioether Ligand in Ruthenium(II) Complexes: A Theoretical Mechanistic Study. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4448–4456.
- (22) Greenough, S. E.; Roberts, G. M.; Smith, N. A.; Horbury, M. D.; McKinlay, R. G.; Żurek, J. M.; Paterson, M. J.; Sadler, P. J.; Stavros, V. G. Ultrafast Photo-Induced Ligand Solvolysis of *Cis*- $[\text{Ru}(\text{bipyridine})_2(\text{nicotinamide})_2]^{2+}$: Experimental and Theoretical Insight into Its Photoactivation Mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19141–19155.
- (23) Ding, L.; Chung, L. W.; Morokuma, K. Excited-State Proton Transfer Controls Irreversibility of Photoisomerization in Mononuclear Ruthenium(II) Monoquo Complexes: A DFT Study. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 668–675.
- (24) Camilo, M. R.; Cardoso, C. R.; Carlos, R. M.; Lever, A. B. P. Photosolvolysis of *Cis*- $[\text{Ru}(\alpha\text{-diimine})_2(4\text{-aminopyridine})_2]^{2+}$ Complexes: Photophysical, Spectroscopic, and Density Functional Theory Analysis. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3694–3708.
- (25) Hirahara, M.; Yagi, M. Photoisomerization of Ruthenium(II) Aquo Complexes: Mechanistic Insights and Application Development. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3787–3799.
- (26) Tu, Y.-J.; Mazumder, S.; Endicott, J. F.; Turro, C.; Kodanko, J. J.; Schlegel, H. B. Selective Photodissociation of Acetonitrile Ligands in Ruthenium Polypyridyl Complexes Studied by Density Functional Theory. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8003–8011.
- (27) Arora, K.; White, J. K.; Sharma, R.; Mazumder, S.; Martin, P. D.; Schlegel, H. B.; Turro, C.; Kodanko, J. J. Effects of Methyl Substitution in Ruthenium Tris(2-Pyridylmethyl)amine Photocaging Groups for Nitriles. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6968–6979.
- (28) Nisbett, K.; Tu, Y.-J.; Turro, C.; Kodanko, J. J.; Schlegel, H. B. DFT Investigation of Ligand Photodissociation in $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{bpy})(\text{py})]^{2+}$ and $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{tpy})(\text{Me}_2\text{bpy})(\text{py})]^{2+}$ Complexes. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 231–240.
- (29) Salassa, L.; Garino, C.; Salassa, G.; Gobetto, R.; Nervi, C. Mechanism of Ligand Photodissociation in Photoactivable $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}_2]^{2+}$ Complexes: A Density Functional Theory Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9590–9597.
- (30) Salassa, L.; Garino, C.; Salassa, G.; Nervi, C.; Gobetto, R.; Lamberti, C.; Gianolio, D.; Bizzarri, R.; Sadler, P. J. Ligand-Selective Photodissociation from $[\text{Ru}(\text{bpy})(4\text{AP})_3]^{2+}$: A Spectroscopic and Computational Study. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1469–1481.
- (31) Borfecchia, E.; Garino, C.; Gianolio, D.; Salassa, L.; Gobetto, R.; Lamberti, C. Monitoring Excited State Dynamics in *Cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2]^{2+}$ by Ultrafast Synchrotron Techniques. *Catal. Today* **2014**, *229*, 34–45.
- (32) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- (33) Neese, F. The ORCA Program System. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- (34) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789.
- (35) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- (36) Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-Adjusted Ab Initio Pseudopotentials for the Second and Third Row Transition Elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- (37) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (38) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.
- (39) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- (40) Allouche, A.-R. Gabedit-A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 174–182.
- (41) Jonsson, H.; Mills, G.; Jacobsen, K. W. Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions. In *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*; Berne, B. J., Cicotti, G., Coker, D. F., Eds.; World Scientific, 1998; pp 385–404.
- (42) Henkelman, G.; Jónhannesson, G.; Jónsson, H. Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. In *Theoretical Methods in Condensed Phase Chemistry*; Schwartz, S. D., Ed.; Kluwer Academic, 2000; pp 269–300.
- (43) Herbol, H. C.; Stevenson, J.; Clancy, P. Computational Implementation of Nudged Elastic Band, Rigid Rotation, and Corresponding Force Optimization. *J. Chem. Theory Comput.* **2017**, *13*, 3250–3259.
- (44) Smidstrup, S.; Pedersen, A.; Stokbro, K.; Jónsson, H. Improved Initial Guess for Minimum Energy Path Calculations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 214106.
- (45) Alary, F.; Heully, J.-L.; Bijeire, L.; Vicendo, P. Is the $^3\text{MLCT}$ the Only Photoreactive State of Polypyridyl Complexes? *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 3154–3165.
- (46) Heully, J.-L.; Alary, F.; Boggio-Pasqua, M. Spin-Orbit Effects on the Photophysical Properties of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 184308.
- (47) Liotard, D.; Penot, J.-P. Critical Paths and Passes: Application to Quantum Chemistry. In *Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena*; Della Dora, J., Demongeot, J., Lacolle, B., Eds.; Springer, 1981; pp 213–221.
- (48) Liotard, D. A. Algorithmic Tools in the Study of Semiempirical Potential Surfaces. *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, *44*, 723–741.

Nouveau regard sur les propriétés photophysiques et photochimiques du complexe tris(2,2'-bipyridine) ruthénium II : apport de la DFT

Les complexes polypyridyles de ruthénium présentent un fort intérêt pour le développement d'applications dans les domaines du photovoltaïque, de la photocatalyse, de la détection, de la thérapie photodynamique ou, plus récemment, de la chimiothérapie photoactivée. Cependant, même pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ qui est la référence pour ces complexes, de nombreuses observations expérimentales ne sont pas encore rationalisées. C'est pourquoi il est nécessaire de caractériser la topologie des surfaces d'énergie potentielles des états excités et les processus qui y sont à l'œuvre grâce aux méthodes de chimie théorique les plus modernes.

La première partie de ce manuscrit présente les méthodes permettant l'exploration de ces surfaces et la rationalisation des propriétés photophysiques de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$: simulation de spectres d'émission résolus en vibration, étude de la désactivation non radiative via la recherche de points de croisement entre les surfaces et l'évaluation des barrières d'énergie entre états par la méthode Nudged Elastic Band.

La photoréactivité de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ n'a pas été étudiée d'un point de vue théorique et implique des « dark states » ^3MC , sur lesquels très peu de données spectroscopiques sont disponibles, elle représente donc un vrai défi pour les théoriciens. Nous présentons dans une deuxième partie la caractérisation d'un véritable bassin ^3MC avec une analyse Natural Bond Orbital des états s'y trouvant. Nous avons simulé les spectres d'absorption (UV-visible, XAS, IR) de tous les états excités triplets de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ que nous confrontons aux rares données expérimentales et leurs interprétations contradictoires afin de guider de futures études.

Enfin, nous proposons la première étude mécanistique théorique complète d'une réaction de photosubstitution, la réaction modèle : $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + 2 \text{ MeCN} \rightarrow \text{cis/trans-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})_2]^{2+} + \text{bpy}$, en explorant les surfaces d'énergie potentielle fondamentales et excitées. Ce mécanisme multi-étapes séquentiel à deux photons nous a permis de rationaliser l'obtention majoritaire du photoproduit *cis*.

Mots-clés : complexe de coordination, ruthénium, photochimie, photophysique, DFT

Novel insights into the photophysical and photochemical properties of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ from DFT

Ruthenium polypyridyl complexes are of great interest for photovoltaic applications, photocatalysis, sensing, photodynamic therapy (PDT) or photoactivated chemotherapy (PACT). But even for the archetype $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, not all experimental features have been unravelled yet. It is then mandatory to map the topology of the excited states potential energy surfaces and to characterize the associated processes with state-of-the-art theoretical methods.

The first part of the manuscript describes the methods used to explore these surfaces and the rationalization of photophysical properties of two complexes, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$: simulation of Vibrationally Resolved Electronic emission Spectra (VRES), study of the non-radiative decay process through the optimization of Minimum Energy Crossing Points (MECP) and calculation of energy barriers and minimum energy paths using the Nudged Elastic Band method (NEB).

The photoreactivity of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ has never been studied using theoretical methods. It involves ^3MC dark states, poorly described by spectroscopic data. Therefore, it represents a great challenge for theoreticians. We describe in a second part a true ^3MC basin and a Natural Bond Orbital analysis was conducted on the states composing it. We compare our simulations of various absorption spectra (UV-Vis, XAS, IR) of all triplet excited states of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ with the few experimental data available, and their contradictory interpretations, in order to provide a guide for future experiments.

Finally, we propose the first and complete theoretical mechanism for a photosubstitution reaction using the model reaction: $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} + 2 \text{ MeCN} \rightarrow \text{cis/trans-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{MeCN})_2]^{2+} + \text{bpy}$, by exploring fundamental and excited potential energy surfaces. This multi-step, sequential, two photon, mechanism allowed us to rationalize the preferential formation of the *cis* photoproduct.

Mots-clés : coordination compounds, ruthenium, photochemistry, photophysics, DFT